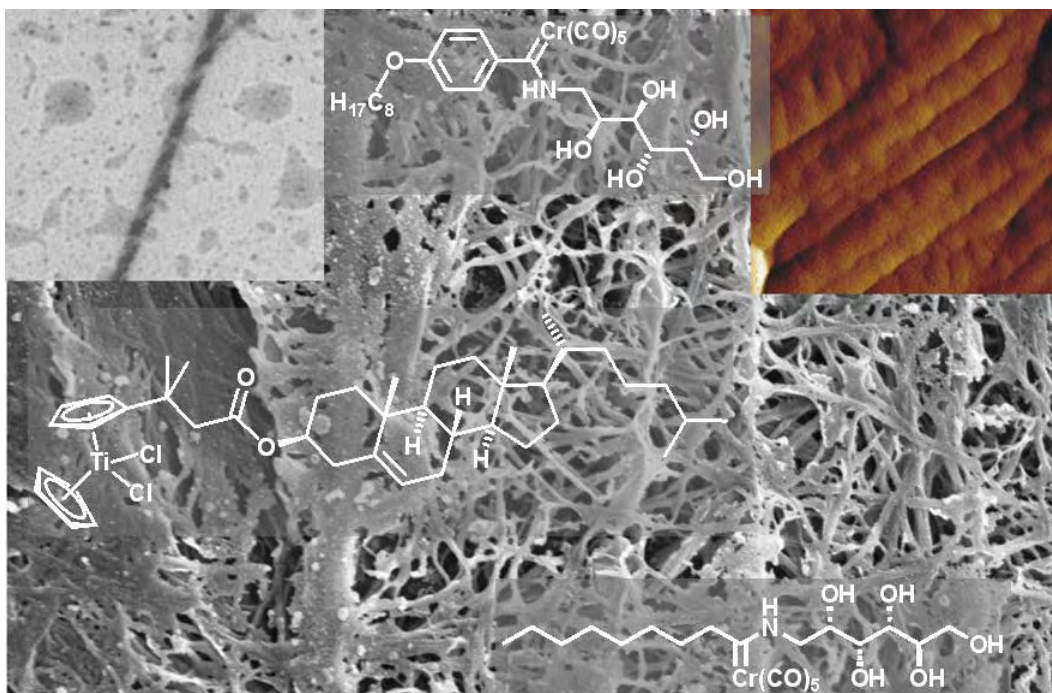


# Niedermolekulare metallorganische Gelatoren

## Desoxyaminozucker-Carbenkomplexe und Cholesterol-Titanocene



### Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Thorsten Harald Klawonn**

aus

Dernau an der Ahr

Bonn 2008



**Niedermolekulare metallorganische Gelatoren**  
Desoxyaminosucker-Carbenkomplexe  
und Cholesterol-Titanocene

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Thorsten Harald Klawonn**

aus

Dernau an der Ahr

Bonn 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2003 bis Juli 2008 unter der Leitung von Prof. Dr. Karl Heinz Dötz am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt und deren Durchführung von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn genehmigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits bzw. werden in Kürze veröffentlicht

1. T. Klawonn, A. Gansäuer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz: A Tailored Organometallic Gelator with Enhanced Amphiphilic Character and Structural Diversity of Gelation, Chem. Commun. 2007, 1894. (awarded as hot paper)
2. A. Gansäuer, I. Winkler, T. Klawonn, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz: Novel Organometallic Gelators with Enhanced Amphiphilic Character: Structure-Property Correlations, Principles for Design and Diversity of Gelation, Organometallics, eingereicht.

Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz  
Korreferent: Prof. Dr. A. Gansäuer

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2008

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) publiziert.

Erscheinungsjahr 2008

Herrn Prof. Dr. Karl Heinz Dötz danke ich für dieses interessante und inspirierende Thema, die Möglichkeit die Promotion unter seiner Anleitung durchzuführen und seine uneingeschränkte stetige Unterstützung und den gewährten Freiraum bei der Entwicklung dieses Themas.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich für die hervorragende Kooperation, die unzähligen inspirierenden Gespräche und die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. Edgar Niecke sowie Herrn Prof. Dr. Karl Maier danke ich für die Bereitschaft zur Teilnahme an der Prüfungskommission.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Roeland J. M. Nolte, Dr. Martin C. Feiters und Jan-Geert Janssen für die Möglichkeit in Nijmegen elektronenmikroskopische Messungen durchzuführen und die ständige Hilfe.

Vielen Dank an Prof. Dr. Markus Antonietti, Dr. Hans Börner und Jens Hentschel vom MPI in Potsdam für Ihre Unterstützung bei TEM-, AFM- und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen.

Prof. Dr. Werner Mader und Wilfried Assenmacher gilt mein Dank für ihre Bemühungen bei elektronenmikroskopischen Messungen.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Fritz Vögtle für die Möglichkeit CD-Messungen in seinem Arbeitskreis durchzuführen und bei Prof. Dr. Herwig Peterlik für die SAXS-Untersuchungen.

Thorsten Weilandt sowie der analytischen Abteilung des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie gilt mein Dank für die Aufnahme der Massen- und NMR-Spektren.

Mein Dank gilt allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders Daniel Fröhlich, Joachim Stendel, Peter Hegele, Dr. Ana Minatti und Eva Leitterstorff für die Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Besonders bedanken möchte bei Iris Winkler und K. H. B. für das mehrfache Korrekturlesen. Ohne die hervorragende Kooperation mit Iris wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Herrn Dr. Jochen Möllmann danke ich für sein Vertrauen und seine Einsatzbereitschaft für jegliche Probleme.

Der allergrößte Dank gilt meiner Freundin, ihrer Familie und meinen Eltern für ihre uneingeschränkte Unterstützung in allen Belangen. Ohne meine Eltern wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

I	Einleitung.....	1
II	Allgemeiner Teil.....	4
II.1	Carbene und Carbenkomplexe.....	4
II.1.1	Carbene.....	4
II.1.2	N-Heterozyklische (NHCs) Carbene und Carbenkomplexe.....	5
II.1.3	Carbenkomplexe des <i>Fischer</i> -Typs.....	6
II.1.3.1	Darstellung von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen.....	7
II.1.3.2	Reaktionen der <i>Fischer</i> -Carbenkomplexe.....	9
II.1.3.2.1	Reaktionen unter Beibehaltung des Carbenkomplexes.....	9
II.1.3.2.2	Reaktionen mit Verlust der Übergangsmetallcarbenstruktur.....	12
II.1.3.2.3	Reaktionen unter Abspaltung des Carbenliganden.....	15
II.1.4	<i>Schrock</i> -Carbenkomplexe.....	16
II.1.4.1	Darstellung der <i>Schrock</i> -Carbenkomplexe.....	17
II.1.4.2	Reaktionen der <i>Schrock</i> -Carbenkomplexe.....	17
II.1.5	Weitere Darstellungsmöglichkeiten sowie weitere Carbenkomplexe.....	18
II.2	Titanocene.....	20
II.2.1	Anwendungen von Titanocenverbindungen.....	20
II.2.2	Funktionalisierte Titanocene als EET-Reagenzien.....	22
II.3	Niedermolekulare Gelatoren.....	24
II.3.1	Alkylketten und Fettsäurederivate als niedermolekulare organische Gelatoren.....	25
II.3.2	Anthracen- und Anthrachinon-Derivate.....	26
II.3.3	Steroid-Derivate.....	27
II.3.3.1	Cholesterolderivate mit Alkylketten.....	28
II.3.3.2	ALS-Systeme.....	29
II.3.3.2.1	Anthracen- und Anthrachinon-substituierte Systeme.....	30
II.3.3.2.2	Stilben-substituierte Systeme.....	31
II.3.3.2.3	Azobenzen-substituierte Systeme.....	32
II.3.3.2.4	Porphyrin-substituierte ALS-Systeme.....	34
II.3.3.2.5	Kleine aromatische Einheiten.....	34
II.3.3.2.6	(ALS) <sub>2</sub> -Systeme.....	36
II.3.3.2.7	Polymerisierbare Cholesterol-Gelatoren.....	37

II.3.3.3	Zusammenfassung ALS und A(LS) <sub>2</sub> -Gelatoren.....	38
II.3.4	Amid-, Urethan-, und Harnstoffderivate als niedermolekulare organische Gelatoren.....	39
II.3.5	Aminosubstituierte Cyclohexyl-Derivate.....	41
II.3.6	Porphyrin-basierte Amidgelatoren.....	43
II.3.7	Niedermolekulare organische Gelatoren mit Aminosäurebausteinen.....	44
II.3.8	Modularer Designansatz für Amidgelatoren mit Aminosäure-Bausteinen.....	44
II.3.9	Bis-Harnstoff-Derivate.....	45
II.3.10	Niedermolekulare organische Gelatoren auf Kohlenhydratbasis.....	46
II.3.11	Bolaamphiphile als niedermolekulare organische Gelatoren.....	48
II.3.12	Niedermolekulare Gelatoren und deren Gele mit Metallkoordination.....	49
II.3.13	Palladium-katalysierte Oxidation im gelierten Lösungsmittel.....	51
II.4	Niedermolekulare metallorganische Gelatoren.....	52
II.5	Zielsetzung der Arbeit.....	56
III	Spezieller Teil.....	59
III.1	Synthese der 1-Aminodesoxyzucker.....	59
III.1.1	Synthese von D-Glucamin <b>1</b> .....	61
III.1.1.1	Darstellung des <i>N</i> -Benzyl-Derivats <b>6</b> .....	61
III.1.1.1.1	Präparative Ergebnisse.....	61
III.1.1.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	62
III.1.1.2	Darstellung von D-Glucamin <b>1</b> .....	63
III.1.1.2.1	Präparative Ergebnisse.....	63
III.1.1.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	63
III.1.2	Synthese von D-Galactamin <b>2</b> .....	64
III.1.2.1	Darstellung des <i>N</i> -Benzyl-Derivats <b>7</b> .....	64
III.1.2.1.1	Präparative Ergebnisse.....	64
III.1.2.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	64
III.1.2.2	Darstellung von D-Galactamin <b>2</b> .....	65
III.1.2.2.1	Präparative Ergebnisse.....	65
III.1.2.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	66



III.1.3	Synthese von D-Mannamin <b>3</b> .....	66
III.1.3.1	Darstellung des <i>N</i> -Benzyl-Derivats <b>8</b> .....	66
III.1.3.1.1	Präparative Ergebnisse.....	66
III.1.3.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	67
III.1.3.2	Darstellung von D-Mannamin <b>3</b> .....	67
III.1.3.2.1	Präparative Ergebnisse.....	67
III.1.3.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	68
III.1.4	Synthese von (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) <b>4</b> .....	68
III.1.4.1	Darstellung des <i>N</i> -Benzyl-Derivats <b>9</b> .....	68
III.1.4.1.1	Präparative Ergebnisse.....	69
III.1.4.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	69
III.1.4.2	Darstellung von (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) <b>4</b> .....	70
III.1.4.2.1	Präparative Ergebnisse.....	70
III.1.4.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	70
III.1.5	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) <b>5</b> .....	71
III.1.5.1	Darstellung des <i>N</i> -Benzyl-Derivats <b>10</b> .....	71
III.1.5.1.1	Präparative Ergebnisse.....	71
III.1.5.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	71
III.1.5.2	Darstellung von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) <b>5</b> .....	72
III.1.5.2.1	Präparative Ergebnisse.....	72
III.1.5.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	72
III.1.6	Abschließende Bemerkungen.....	73
III.2	Synthese des aliphatischen Methoxycarben- Komplexes <b>11</b> .....	74
III.2.1	Präparative Ergebnisse.....	74
III.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	75
III.3	Aminolysereaktion des aliphatischen Carbenkomplexes mit polaren Aminodesoxyzuckern.....	76
III.3.1	Präparative Ergebnisse.....	77

III.3.2	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Glucamin <b>1</b> zum Komplex <b>12</b> .....	78
III.3.3	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Galactamin <b>2</b> zum Komplex <b>13</b> .....	79
III.3.4	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Mannamin <b>3</b> zum Komplex <b>14</b> .....	80
III.4	Synthese des Phenylcarbenkomplexes <b>16</b> .....	82
III.4.1	Darstellung der Octyloxy-substituierten Phenylenkomponente <b>15</b> .....	82
III.4.1.1	Präparative Ergebnisse.....	82
III.4.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	83
III.4.2	Darstellung des (Octyloxyphenyl)methoxycarben- Komplexes <b>16</b> .....	83
III.4.2.1	Präparative Ergebnisse.....	83
III.4.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	84
III.5	Aminolyse des Phenylcarbenkomplexes <b>16</b> mit aliphatischen 1-Amino-1-desoxyzuckern.....	85
III.5.1	Präparative Ergebnisse.....	85
III.5.2	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Glucamin <b>1</b> zum Komplex <b>17</b> .....	86
III.5.3	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Galactamin <b>2</b> zum Komplex <b>18</b> .....	87
III.5.4	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Mannamin <b>3</b> zum Komplex <b>19</b> .....	88
III.5.5	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit L-Arabinamin <b>4</b> zum Komplex <b>20</b> .....	90
III.5.6	Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Ribamin <b>5</b> zum Komplex <b>21</b> .....	91
III.5.7	Aminolyse des Phenylcarbenkomplexes <b>16</b> mit N-methylierten D-N-Methylglucamin zum Komplex <b>22</b> .....	92
III.5.7.1	Präparative Ergebnisse.....	93
III.5.7.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	93
III.6	Übergangsmetall-Carbenkomplex-funktionalisierte Bolaamphiphile.....	95

III.6.1	Synthese des 1,12-Dodecylen-bis-1',4'-oxyphenylen-substituierten Bisaminocarbenkomplexes <b>25</b> .....	95
III.6.1.1	Darstellung der 1,12-Dodecylen-bis-1',4'-oxyphenylen Einheit <b>23</b> .....	96
III.6.1.1.1	Präparative Ergebnisse.....	96
III.6.1.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	97
III.6.1.2	Darstellung des Biscarbenkomplexes <b>24</b> .....	98
III.6.1.2.1	Präparative Ergebnisse.....	98
III.6.1.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	99
III.6.1.3	Aminolyse zum Bolaamphiphil <b>25</b> .....	100
III.6.1.3.1	Präparative Ergebnisse.....	100
III.6.1.3.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	101
III.6.2	Synthese des 1,16- Bisphenylenhexadeca-1,15-diin-substituierten Bisaminocarben-Komplexes <b>29</b> .....	102
III.6.2.1	Darstellung der verknüpfenden Bisalkinkette <b>26</b> .....	102
III.6.2.1.1	Präparative Ergebnisse.....	103
III.6.2.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	103
III.6.2.2	<i>Sonogashira</i> -Reaktion zur Bisphenylen-substituierten Bisalkineinheit <b>27</b> .....	104
III.6.2.2.1	Präparative Ergebnisse.....	104
III.6.2.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	105
III.6.2.3	Darstellung des Biscarbenkomplexes <b>28</b> .....	106
III.6.2.3.1	Präparative Ergebnisse.....	106
III.6.2.3.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	107
III.6.2.4	Darstellung des Bisaminolyseproduktes als Bolaamphiphil <b>29</b> .....	108
III.6.2.4.1	Präparative Ergebnisse.....	108
III.6.2.4.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	109
III.7	Synthese des Kohlenhydrat-funktionalisierten Tri-dodecyloxyphenyl-Aminocarben-Komplexes <b>32</b> .....	110
III.7.1	Darstellung des Trialkyloxybrombenzens <b>30</b> .....	111
III.7.1.1	Präparative Ergebnisse.....	111
III.7.1.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	112

III.7.2	Darstellung des Pentacarbonyl(methoxycarben)chrom-Komplexes <b>31</b> .....	113
III.7.2.1	Präparative Ergebnisse.....	113
III.7.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	114
III.7.3	Aminolysereaktion zum Amphiphil <b>32</b> .....	115
III.7.3.1	Präparative Ergebnisse.....	115
III.7.3.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	115
III.8	Untersuchungen zur Gelbildung mit Carben-Komplex-Amphiphilen.....	117
III.8.1	Untersuchungen an den aliphatischen Pentacarbonylamino-carbenchrom-Komplexen ( <b>12, 13, 14</b> ).....	117
III.8.1.1	Gelierungseigenschaften.....	117
III.8.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie an den Gelen der aliphatischen metallorganischen Gelatoren <b>12</b> und <b>13</b> .....	120
III.8.1.3	TEM-Aufnahmen und Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie.....	123
III.8.1.4	SAXS-Messungen an Gelen der Verbindung <b>13</b> .....	125
III.8.1.5	Aggregationsmodell für die Aminosucker-funktionalisierten Pentacarbonylamino-carbenchrom-Komplexe.....	128
III.8.2	Untersuchungen an den Octyloxphenyl-funktionalisierten Aminocarbenkomplexen ( <b>17-22</b> ).....	130
III.8.2.1	Gelierungseigenschaften.....	130
III.8.2.2	Struktur-Gelbildungs-Korrelationen.....	134
III.8.2.3	Polarisationsmikroskopie an metallorganischen Gelen der Verbindungen <b>17</b> und <b>18</b> .....	135
III.8.2.4	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der metallorganischen Gele von <b>17</b> und <b>18</b> .....	137
III.8.2.5	AFM- (Atomic Force Microscopy) Untersuchungen der metallorganischen Gele von <b>18</b> .....	140
III.8.2.6	Zusammenhang der Gelbildung der aliphatischen- ( <b>12,13</b> ) und phenylsubstituierten Gelbildnern ( <b>17, 18</b> ).....	142
III.8.3	Test auf Gelierfähigkeit der metallorganischen Bolaamphiphile <b>25</b> und <b>29</b> sowie der Verbindung <b>32</b> .....	143

III.9	Titanocen substituierte Cholesterol-Derivate als nieder-Molekulare metallorganische Gelatoren.....	144
III.9.1	Einleitung metallorganische ALS-Gelatoren.....	144
III.9.2	Eigenschaften der Cholesterol-substituierten Titanocene <b>33-39</b> .....	147
III.9.3	Struktur-Eigenschafts-Korrelationen der metallorganischen ALS Verbindungen <b>33-38</b> .....	153
III.9.4	Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Untersuchungen.....	154
III.9.5	Circulardichroistische Untersuchungen.....	156
III.9.6	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen.....	159
III.9.7	Rasterkraftmikroskopische- (AFM) Untersuchungen an Gelen von <b>33</b> .....	164
III.9.8	Cryo Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Cryo-SEM).....	167
III.9.9	Aggregationsmodell der niedermolekularen metallorganischen ALS-Gelatoren.....	172
III.9.10	Untersuchung des Titanocencholesterol-Derivats <b>33</b> auf katalytische Eigenschaften.....	174
III.9.10.1	<i>Diels-Alder</i> -Reaktionen.....	174
III.9.10.2	Titanocendichlorid-katalysierte Reaktion von Vinylmagnesiumbromid mit Diphenyldichlorsilan.....	176
III.9.10.3	Sakurai analoge Reaktion.....	177
III.9.10.4	Reduktion des Titanocenderivats <b>33</b> und Test auf Gelierfähigkeit.....	179
III.9.10.5	Fazit.....	180
IV	Zusammenfassung und Ausblick.....	181
V	Experimenteller Teil.....	193
V.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	193
V.2	Chromatographische Verfahren.....	193
V.3	Präparation der Gele.....	194
V.4	Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperaturen T <sub>Gel</sub> .....	194

V.5	Spektroskopische und analytische Methoden.....	194
V.5.1	Polarisationsmikroskopie.....	194
V.5.2	Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen.....	195
V.5.3	Cryo-SEM (Scanning Electron Microscopy) Untersuchungen.....	195
V.5.4	AFM-Aufnahmen (Atomic Force Microscopy).....	196
V.5.5	Elektronen-Energieverlustspektroskopie.....	196
V.5.6	SAXS-Messungen (Small Angle X-Ray Spectroscopy).....	197
V.5.7	NMR-Spektroskopie.....	197
V.5.8	Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR Messungen an Gelen des Titanocengulators <b>33</b> .....	198
V.5.9	Circulardichroistische Untersuchungen.....	198
V.5.10	Massenspektrometrie.....	198
V.5.11	Infrarot-Spektroskopie.....	199
V.5.12	GC/MS Messungen der <i>Diels-Alder</i> - Reaktionen.....	199
V.5.13	UV/Vis.....	199
V.6	Darstellung literaturbekannter Verbindungen.....	200
V.7	Synthesevorschriften und Charakterisierung der beschriebenen Verbindungen.....	200
V.7.1	Synthesen der Aminodesoxykohlenhydrate.....	200
V.7.1.1	<i>N</i> -Benzyl-D-glucamin <b>6</b> .....	200
V.7.1.2	D-Glucamin <b>1</b> .....	201
V.7.1.3	<i>N</i> -Benzyl-D-galactamin <b>7</b> .....	203
V.7.1.4	D-Galactamin <b>2</b> .....	204
V.7.1.5	<i>N</i> -Benzyl-D-mannamin <b>8</b> .....	205
V.7.1.6	D-Mannamin <b>3</b> .....	206
V.7.1.7	<i>N</i> -Benzyl-L-arabinamin <b>9</b> .....	207
V.7.1.8	L-Arabinamin <b>4</b> .....	208
V.7.1.9	<i>N</i> -Benzyl-D-ribamin <b>10</b> .....	209
V.7.1.10	D-Ribamin <b>5</b> .....	211
V.7.2	Synthese der Pentacarbonyl(methoxycarben)- chromkomplexe.....	212
V.7.2.1	Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) <b>11</b> .....	212
V.7.2.2	1-Brom-4-(octyloxy)benzen <b>15</b> .....	213

V.7.2.3	Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)-carben]chrom(0) <b>16</b> .....	215
V.7.3	Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse der aliphatischen und phenylsubstituierten Carbenkomplexe.....	217
V.7.3.1	Pentacarbonyl{[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) <b>12</b> .....	217
V.7.3.2	Pentacarbonyl{[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) <b>13</b> .....	219
V.7.3.3	Pentacarbonyl{[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) <b>14</b> .....	220
V.7.3.4	Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) <b>17</b> .....	222
V.7.3.5	Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) <b>18</b> .....	224
V.7.3.6	Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) <b>19</b> .....	225
V.7.3.7	Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) <b>20</b> .....	226
V.7.3.8	Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) <b>21</b> .....	228
V.7.3.9	Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-pentahydroxy- <i>N</i> -methylhexylamino]carben}chrom(0) <b>22</b> .....	229
V.7.4	Synthesen der metallorganischen Bolaamphiphile.....	231
V.7.4.1	1,12-(Bis- <i>p</i> -bromphenylenoxy)octan <b>23</b> .....	231
V.7.4.2	Decacarbonyl{dimethoxy[1,12-dodecylen-bis(1',4'-oxyphenyl)]biscarben}bischrom(0) <b>24</b> .....	233
V.7.4.3	Decacarbonyl{[bis((2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-penta-hydroxy)-hexylamino]-1,12-dodecylen-bis[1',4'-oxyphenylen]-biscarben}bischrom (0) <b>25</b> .....	235
V.7.4.4	1,15-Hexadecadiin <b>26</b> .....	237
V.7.4.5	1,16-Bis(4-bromphenylen)hexadeca-1,15-diin <b>27</b> .....	238
V.7.4.6	Decacarbonyl{dimethoxy[1,16-hexadecadiinyl-bis(1',4'-phenylen)]-biscarben}bischrom(0) <b>28</b> .....	240
V.7.4.7	Decacarbonyl{[1,16-hexadecadiinyl-bis(1',4'-phenyl)]-	

	[bis((2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,3,4,5,6-penta-hydroxyhexyl- amino)]biscarben}bischrom(0) <b>29</b> .....	242
V.7.5	Synthese des kohlenhydratsubstituierten Pentacarbonyl- (tridodecyloxyphenyl)aminocarbenchrom-Komplexes <b>32</b> .....	244
V.7.5.1	Brom-1,2,3-tri(dodecyloxy)benzen <b>30</b> .....	244
V.7.5.2	Pentacarbonyl[methoxy-1-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)- carben]chrom(0) <b>31</b> .....	246
V.7.5.3	Pentacarbonyl{3,4,5-tridodecyloxyphenyl-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )- 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) <b>32</b> .....	249
V.7.6	Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der beschriebenen <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen.....	251
VI	Anhang.....	252
VI.1	Literaturverzeichnis.....	252
VI.2	Liste der nummerierten Verbindungen.....	265
VI.3	Ausgewählte Spektren.....	269
VI.3.1	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>6</b> .....	269
VI.3.2	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>1</b> .....	270
VI.3.3	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>7</b> .....	271
VI.3.4	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>2</b> .....	272
VI.3.5	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>8</b> .....	273
VI.3.6	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>3</b> .....	274
VI.3.7	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>9</b> .....	275
VI.3.8	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>4</b> .....	276
VI.3.9	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>10</b> .....	277
VI.3.10	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>5</b> .....	278
VI.3.11	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>11</b> .....	279
VI.3.12	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>15</b> .....	280
VI.3.13	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>16</b> .....	281
VI.3.14	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>12</b> .....	282
VI.3.15	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>13</b> .....	283
VI.3.16	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>14</b> .....	284
VI.3.17	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>17</b> .....	285



VI.3.18	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>18</b> .....	286
VI.3.19	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>19</b> .....	287
VI.3.20	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>20</b> .....	288
VI.3.21	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>21</b> .....	289
VI.3.22	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>22</b> .....	290
VI.3.23	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>23</b> .....	291
VI.3.24	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>24</b> .....	292
VI.3.25	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>25</b> .....	293
VI.3.26	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>26</b> .....	294
VI.3.27	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>27</b> .....	295
VI.3.28	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>28</b> .....	296
VI.3.29	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>29</b> .....	297
VI.3.30	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>30</b> .....	298
VI.3.31	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>31</b> .....	299
VI.3.32	$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von <b>32</b> .....	300
VI.4	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	301
VI.5	Publikationsliste.....	303



# I Einleitung

Gele sind aus heutigem Alltag bekannt. So findet man viele Anwendungen in Forschung und Entwicklung, wie zum Beispiel bei der Gelelektrophorese und Medizintechnik. Des Weiteren trifft man auf Gelatormoleküle in der Kosmetik (Haargel, Duschgel, etc.), der Lebensmittelindustrie und in der Materialforschung.<sup>1</sup> Hierbei handelt es sich zumeist um so genannte Polymergele, in welchen große, makromolekulare kovalent gebundene Einheiten und Strukturen vorliegen.

Darüber hinaus wächst stetig das Interesse an so genannten physikalischen Gelen.<sup>2,3,4</sup> Diese haben als nanostrukturierte, supramolekulare organische Materialien bereits vielfältige Anwendungen gefunden.<sup>5</sup> Als einige Beispiele seien hier mögliche Verwendungen im medizinischen Bereich<sup>5b,c,d</sup> sowie das Auffangen und die Entfernung von Schadstoffen genannt.<sup>5e</sup> Elektrolyte, welche auf physikalischen Gelen beruhen, wurden bereits erfolgreich in Solarzellen<sup>5f</sup> verwendet. Durch Polymerisation des Gel-Netzwerkes<sup>5g</sup> beziehungsweise des Lösungsmittels<sup>5h</sup> lassen sich nanostrukturierte Architekturen erzeugen. Diese sind von Interesse für die Anwendung als selektive Adsorptionsmittel sowie für die Säulenchromatographie.<sup>5i</sup>

Mittlerweile sind viele solcher gelbildender Substanzen bekannt:<sup>2,3,4</sup> **(II.3):** Zum Beispiel aggregieren Fettsäure-, Anthracen-, Anthrachinon-, Cholesterol-, Amid- und Harnstoffderivate über nicht-kovalente Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen), zu supramolekularen Strukturen, welche die Fähigkeit besitzen Lösungsmittel zu inkorporieren und somit, makroskopisch gesehen, ein Gel zu bilden.<sup>6</sup> Dieses Gebiet konnte vor kurzem von Dötz et al. durch niedermolekulare, zur Gelbildung befähigte Verbindungen, in welchen reaktive metallorganische Zentren inkorporiert sind,<sup>7,8,9,10</sup> erweitert werden **(II.4)**.

Metallorganische Verbindungen<sup>11</sup> zeigen in der heutigen Chemie ihr vielfältiges Potential. Aufgrund der stark polaren und reaktiven Metall-Kohlenstoff-Bindung eignen sie sich hervorragend zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-, wie auch Kohlenstoff-Heteroatom-Verknüpfung.<sup>12</sup> Die erste metallorganische Verbindung wurde bereits um 1760 entdeckt.<sup>13</sup> Es handelt sich um die so genannte

*Cadet'sche* Flüssigkeit, welche Kakodyloxid  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  enthält. *Frankland*<sup>14</sup> untersuchte bereits Mitte des 19. Jahrhunderts luftempfindliche Zink- und Quecksilberalkylverbindungen. Ihren Einzug in die Industrie hielt die metallorganische Chemie gegen Ende des 19. Jahrhunderts mit dem *Mond*-Verfahren<sup>15</sup>, bei welchem Nickeltetracarbonyl hergestellt und gereinigt wird.

Der Einsatz metallorganischer Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese spiegelt sich zum Beispiel bei der L-Dopa-Darstellung<sup>16</sup> und der *Takasago*-Mentholsynthese<sup>17</sup> wider. Beim großtechnisch hergestellten Acetaldehyd spielt das katalytische *Wacker*-Verfahren<sup>18</sup> die entscheidende Rolle.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe, welche von *Fischer* und *Maasböl*<sup>19</sup> in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts synthetisiert und charakterisiert wurden, zeigen in Katalyse und Synthese ihr Potential. Entsprechende Carbenkomplex-funktionalisierte Gelatormoleküle wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und untersucht.

Durch die Metallorganik sind Synthesen möglich geworden, welche auf klassischem Wege nicht oder nur schwer zu bewerkstelligen sind. Besonders zu erwähnen sind ökonomische, katalytische Reaktionen. So spielen Titankatalysatoren bei der *Ziegler* Olefinpolymerisation<sup>20</sup> eine entscheidende Rolle. Die stereoselektive Variante der Olefinpolymerisation mittels Metallocenkatalysatoren<sup>21</sup> wurde erst durch Arbeiten am Ferrocen durch *Woodward* und *Wilkinson* möglich.<sup>22</sup> Titanverbindungen sind auch weiterhin Gegenstand gegenwärtiger Forschung und Anwendung. So sind katalytisch aktive Titanverbindungen zu nennen. Als eindrucksvolles Beispiel sei die Titanocen(III)chlorid katalysierte *exo*-Zyklisierung<sup>23,24,25</sup> erwähnt. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Cholesterol-funktionalisierte Titanocene auf Gelierungs- und katalytische Eigenschaften hin untersucht und ein Aggregationsmodell erstellt.<sup>8,26</sup>

Die moderne Metallorganik hat sich heute zu einem Synthesewerkzeug entwickelt und findet ihren vielfältigen Einsatz im Labor wie auch in der Industrie. Die Anwendungsbreite spiegelt sich in vielen sehr bekannten Reaktionen wider. Als Beispiele seien hier *Pauson-Khand*-,<sup>27</sup> *McMurry*-,<sup>28</sup> katalytische *Stille*-,<sup>29</sup> *Heck*-,<sup>30</sup> *Suzuki*-,<sup>31</sup> *Negishi*-,<sup>32</sup> die *Sonogashira* Reaktion<sup>33</sup> und die Olefin-Methathese<sup>34</sup> genannt. Weiterhin sieht man das hohe Potential dieser Synthesen bei den Reaktionen nach *Sharpless*<sup>35</sup> und *Jacobsen*.<sup>36</sup> So

eröffnet sich durch ein ausgezeichnetes Katalysator- und Ligandendesign die Möglichkeit, neuartige Synthesen durchzuführen.

Somit zeigen metallorganische, zur Aggregation befähigte Moleküle und deren Gele neuartige Wege auf. Die supramolekularen Wechselwirkungen sind hochspezifische Prozesse zum Beispiel bei der Bildung von Protein-Komplexen und der Substratbindung an Enzyme und Rezeptoren<sup>37</sup>. Das Verstehen solcher nicht-kovalenter-Wechselwirkungen innerhalb bestimmter Strukturen erlaubt die Entwicklung künstlicher Rezeptormoleküle. Diese binden selektiv entsprechende Substrate.<sup>38</sup>

In diesem Kontext offerieren die metallorganischen niedermolekularen Gelatoren reichliche Möglichkeiten. Neben der Untersuchung des Phänomens der Aggregation und der supramolekularen metallorganischen Netzwerke, liegen mit diesen Gelen neue metallfunktionalisierte Materialien vor. Aufgrund der metallorganischen Einheiten besitzen diese Strukturen veränderte Reaktivitäten. Unter anderem sind bei solchen Gelen katalytische Eigenschaften zu untersuchen. Entsprechende amphiphile metallorganische Moleküle sind kürzlich erfolgreich in *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt worden.<sup>39</sup> Leider fehlt diesen Verbindungen die Eignung, Lösungsmittel zu gelieren. Kürzlich gelang jedoch eine katalysierte Michael-Reaktion in einem metallorganischen Gel.<sup>9</sup> Entsprechend bieten diese Gele zudem einen Ansatz für die Entwicklung supramolekularer Katalysatorsysteme, welche die Fähigkeit besitzen, homogene Katalysatoren zu inhomogenisieren. Durch die Synthese und Untersuchung neuartiger metallorganischer Gelatoren, beziehungsweise ihrer supramolekularen Netzwerke, eröffnet sich ein Gebiet mit vielfältigem Potential.

## II Allgemeiner Teil

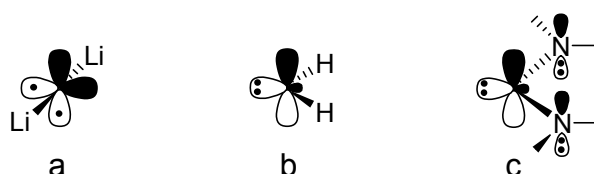
Das folgende Kapitel enthält kurze Einführungen zur Darstellung und den Eigenschaften der Übergangsmetallcarbenkomplexe und der Titanocene. Im Anschluss folgt ein Überblick über bekannte Organogelatoren und Gelatoren mit Metallkoordination. Daraufhin werden die niedermolekularen metallorganischen Gelatoren vorgestellt und abschließend wird auf das Ziel der Arbeit eingegangen.

### II.1 Carbene und Carbenkomplexe

#### II.1.1 Carbene

Bei Carbenen handelt es sich um neutrale Verbindungen, welche ein Kohlenstoffatom mit der Koordinationszahl zwei besitzen. Entsprechendes C-Atom erfüllt die Oktettregel nicht und beinhaltet sechs Valenzelektronen (zwei pro Bindung, sowie zwei nichtbindende Elektronen). Aufgrund des Elektronenmangels handelt es sich zumeist um sehr reaktive Verbindungen, welche typischerweise in  $\sigma$ - beziehungsweise  $\pi$ -Bindungen insertieren.<sup>40</sup>

Carbene werden in zwei Gruppen unterteilt: Triplett-Carbene (ungepaarte Elektronen) zeigen Bindungswinkel von  $130^\circ$ - $180^\circ$ , bei Singulett-Carbenen (gepaarte Elektronen) beträgt der Bindungswinkel  $100^\circ$ - $110^\circ$ .<sup>40</sup> Trägt ein entsprechendes Carbenkohlenstoffatom +I-Substituenten (Abbildung 1a), handelt es sich um ein Triplett-Carben. Zwischen den Substituenten und dem elektronenreichen Carbenkohlenstoffatom wird die Coloumb-Abstoßung minimiert, indem die zwei nichtbindenden Elektronen die beiden 2p-Orbitale besetzen.



**Abbildung 1:** Geometrie, Hybridisierung und Orbitalbesetzung von Carbenen mit a: +I, b: -I, c: +M Substituenten

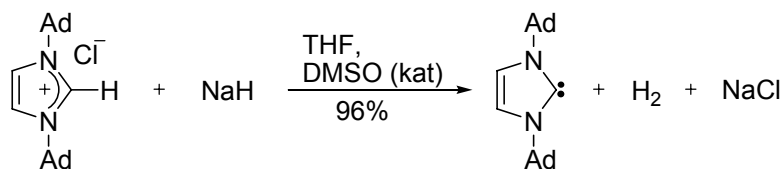
Singulett-Carbene tragen -I Substituenten<sup>41</sup> (Abbildung 1b). Das elektronenarme Kohlenstoffatom führt zu einer Besetzung der kernnahen Orbitale mit s-Charakter. Die Elektronen befinden sich im  $sp^2$ -Hybridorbital.

Stabilisierung der Singulett-Carbene kann durch die induktiven und konjugativen Effekte von Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren erfolgen (Abbildung 1c). Elektronendichte wird in das leere  $p_z$ -Orbital doniert.

Vor allem *Fischer*-Carbenkomplexe haben im Rahmen dieser Arbeit eine zentrale Rolle, so dass im Folgenden auf diese und verwandte *Schrock*-Carbenkomplexe näher eingegangen wird.

## II.1.2 N-Heterozyklische Carbene (NHCs) und Carbenkomplexe

Wie bereits erwähnt, weisen Singulett-Carbene mit zwei +M-Substituenten (Abbildung 1c), eine besonders hohe Stabilität auf. 1962 postulierte *Wanzlick*<sup>42</sup> die Existenz N-heterocyclischer Carbene, woraufhin *Öfele*<sup>43</sup> 1968 erstmals die Darstellung solcher Metallkomplex-stabilsierter Substanzen gelang. 1991 konnte *Arduengo*<sup>44</sup> erstmals freie, stabile N-heterocyclischen Carbene (NHCs) herstellen (Abbildung 23).



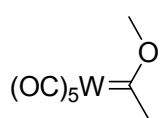
**Abbildung 2:** Synthese des ersten nicht metallkomplexierten NHCs

Die Stickstoff-Substituenten am Carbenkohlenstoffatom wirken zum einen als push-Substituenten, indem sie Elektronendichte in das  $2p$ -Orbital des Kohlenstoffatoms donieren. Zum anderen doniert auch das Carbenkohlenstoffatom aus dem besetzten  $sp^2$ -Hybridorbital in die  $\sigma^*$ -Orbitale

der Stickstoffatome zurück.<sup>45</sup> Somit handelt es sich bei den N-Atomen auch um pull-Substituenten. 1996 entwickelte *Herrmann*<sup>46</sup> eine Darstellungsmethode nicht-Metall-kordinierter *N*-heterocyclischer Carbene (NHCs), welche eine Synthese im großen Maßstab ermöglichte. NHCs finden heute vielfältigen Einsatz, wie zum Beispiel bei den *Grubbs*-Katalysatoren in der Olefinmetathese (Abbildung 23).<sup>47</sup>

### II.1.3 Carbenkomplexe des *Fischer*-Typs

Fischer-Carbenkomplexe spielen im Rahmen dieser Arbeit eine zentrale Rolle. Aus diesem Grund wird im Folgenden speziell auf diese näher eingegangen. Carbene eignen sich hervorragend als Ligand und bilden mit Übergangsmetallen entsprechende Metall-Carben-Komplexe. Aufgrund der erstmaligen Darstellung eines solchen Übergangsmetallcarbenkomplexes (Abbildung 3) durch *Fischer* und *Maasböl*<sup>27</sup> wurde im Jahre 1964 die metallorganische Chemie durch ein Teilgebiet erweitert, welches auch heute zunehmend an Bedeutung gewinnt und sich zu einem eigenständigem Bereich entwickelt hat.<sup>13,48</sup> *Fischer*-Carbenkomplexe, besitzen in der Regel ein Metall der 6. bis 8. Nebengruppe, in einer niedrigen Oxidationsstufe (Abbildung 3), in dessen Coligandensphäre sich gute  $\pi$ -Akzeptoren (zum Beispiel CO) befinden. Das elektrophile Carbenkohlenstoffatom wird von mindestens einem  $\pi$ -Donor Substituenten flankiert. Somit wird der Elektronenmangel, ausgelöst durch die  $\pi$ -Akzeptor Liganden, zumindest teilweise ausgeglichen.

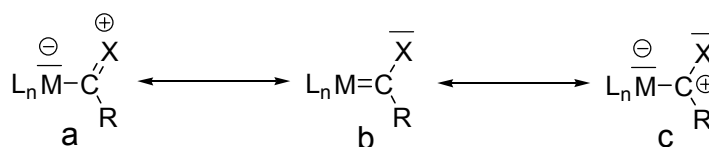


- Übergangsmetall aus 6. bis 8. Nebengruppe, niedrige Oxidationsstufe-Stufe
- gute  $\pi$ -Akzeptoren in der Coligandensphäre
- $\pi$ -Donoren am Carbenkohlenstoffatom
- elektrophiles Carbenkohlenstoffatom

**Abbildung 3:** Prototyp und Eigenschaften der *Fischer*-Carbenkomplexe

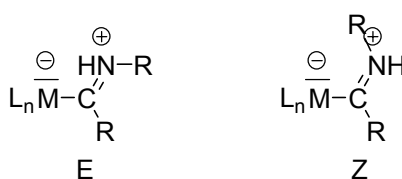
Der Beitrag dreier mesomerer Grenzstrukturen beschreibt den Bindungszustand der Carbenkomplexe. Durch kristallographische<sup>49</sup>, wie auch spektroskopische<sup>50</sup> Untersuchungen lässt sich dies bestätigen.





**Abbildung 4:** Mesomere Grenzstrukturen der *Fischer*-Carbenkomplexe  
 $X = \text{OR}, \text{NHR}, \text{NR}_2, \text{SR}$

Grenzstruktur b in Abbildung 4 zeigt die Beschreibung eines Carbenkomplexes mit einer formalen Doppelbindung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom. Die Bindungslänge der formalen Doppelbindung nimmt mit steigender Fähigkeit der Heteroatome zur  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkung mit dem Carbenkohlenstoffatom ab. Dies wird durch Grenzstruktur a verdeutlicht. Durch die gehinderte Rotation kommt es zum Auftreten von *E/Z*-Isomeren.<sup>51</sup> Sehr ausgeprägt ist dieser Effekt bei Aminocarbenkomplexen. In diesen besitzt die C-N-Bindung Doppelbindungscharakter.

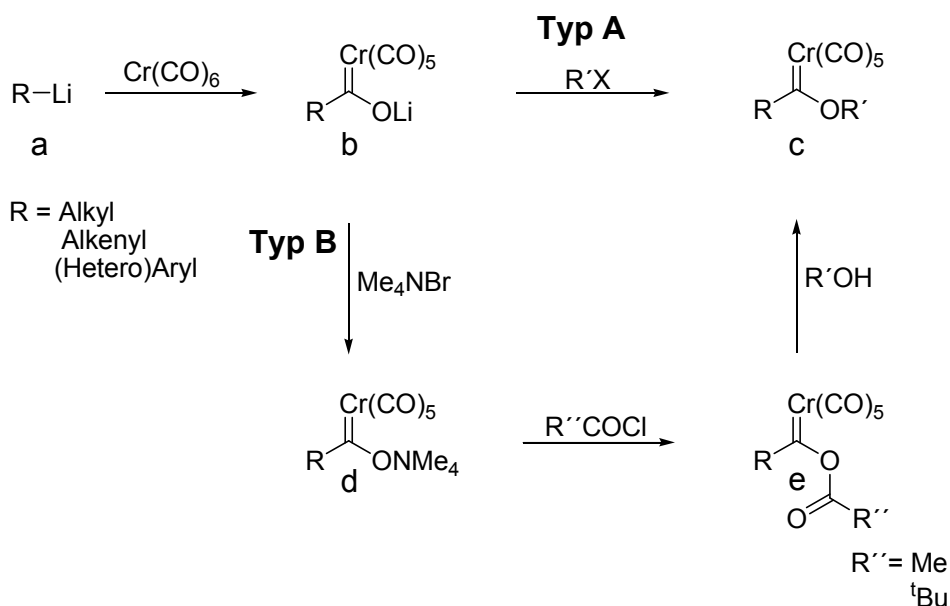


**Abbildung 5:** *E/Z*-Isomerie von heteroatomstabilisierten *Fischer*-Carbenkomplexen

Das Kohlenstoffatom eines *Fischer*-Carbenkomplexes zeigt jedoch auch die Eigenschaften eines Carbeniumions (Grenzstruktur c). Es handelt sich um ein stark elektrophiles Zentrum. Carbeniumionen weisen in  $^{13}\text{C}$ -NMR Experimenten wie auch Metall-koordinierte Carbenkomplexbkohlenstoffatome eine starke Tieffeldverschiebung von  $> 300$  ppm auf.

### II.1.3.1 Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen

Entsprechende Übergangsmetallcarbenkomplexe lassen sich direkt aus Chromhexacarbonyl über die *Fischer*- (Abbildung 6) oder die *Hegedus-Semmelhack*-Route (Abbildung 7) darstellen.



**Abbildung 6:** Die *Fischer*-Route

Bei der *Fischer*-Route (Abbildung 6) wird durch die Reaktion einer Organolithiumverbindung **a** (Darstellung durch Dehalolithiierung, Deprotonierung oder Transmetallierung) mit einem CO-Liganden von Metallcarbonylen das Acylmetallat **b** gebildet. Eine O-Alkylierung<sup>52</sup> mit einem potenten Alkylierungsmittel liefert nach Typ A den gewünschten *Fischer*-Carbenkomplex **c**. *Maasböl* und *Fischer* nutzten anfänglich Diazomethan.<sup>53a</sup> Dies wurde aufgrund größerer Verfügbarkeit durch Trimethyl- und Triethyloxoniumtetrafluoroborat<sup>53</sup> sowie Trifluormethansäuresulfonsäurester<sup>54</sup> ersetzt. Sollen jedoch Übergangsmetallcarbenkomplexe andere Alkoxygruppen tragen (außer Methoxy-, Ethoxy-, Aryloxy-), bedient man sich Typ B (Abbildung 6) der *Fischer*-Route. Das Acylmetallat **b** wird in das Ammoniumsalz **d** umgewandelt. Dieses Salz repräsentiert die Lagerform des Lithiumacylmetallats. Anschließend wird der Acetoxy- beziehungsweise Pivaloylcarbenkomplex **e** mit einem Alkohol zum gewünschten Alkoxyübergangsmetallcarbenkomplex umgesetzt.<sup>55</sup>

Ist die Darstellung der Organolithiumverbindung aufgrund inkompatibler funktioneller Gruppen nicht möglich, zeigt die *Semmelhack-Hegedus*-Route (Abbildung 7) eine Lösung.

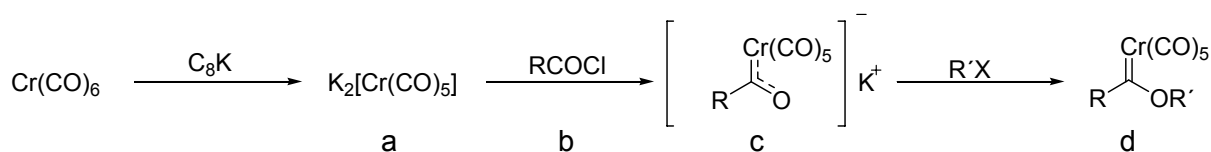


Abbildung 7: Die Hegedus-Semmelhack-Route

Die Reduktion von Chromhexacarbonyl (Abbildung 7) mit der Graphit-Einlagerungsverbindung  $\text{C}_8\text{K}$  liefert das Chromat-Dianion a, welches mit dem Carbonsäurechlorid b zum Acylmetallat c reagiert. Nachfolgende Alkylierung liefert den gewünschten Carbenkomplex<sup>56</sup>. Diese Syntheseroute weist bei empfindlichen Verbindungen Probleme auf, aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Basizität der Metalldianionen a.

### II.1.3.2 Reaktionen der *Fischer*-Carbenkomplexe

#### II.1.3.2.1 Reaktionen unter Beibehaltung des Carbenkomplexes

*Fischer*-Carbenkomplexe verhalten sich ähnlich wie entsprechende Carbonylverbindungen. Pentacarbonylmetall-substituierte Carbene (Metall = Cr, Mo, W) sind isolobal zu adäquaten Carbonylverbindungen. Nach *Hoffmann*<sup>57</sup> sind zwei Fragmente isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale sowie die Anzahl der Elektronen in diesen ähnlich sind.

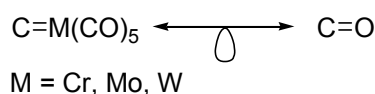
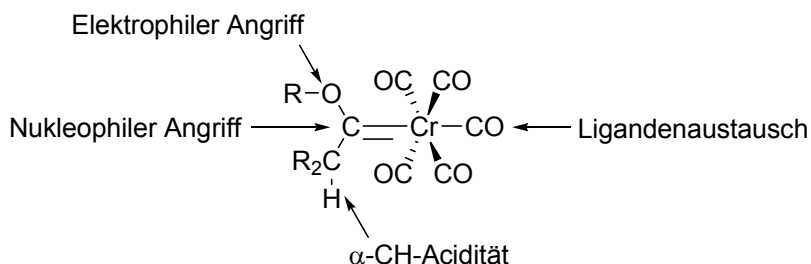


Abbildung 8: Isolobalbeziehung

An *Fischer*-Carbenkomplexen lassen sich vielfältige Reaktionen unter Beibehaltung der Übergangsmetallcarbenkomplexstruktur durchführen. Abbildung 9 zeigt das Reaktivitätsmuster dieser Verbindungen.



**Abbildung 9:** Reaktivitätsmuster der *Fischer*-Carbenkomplexe

Das Carbenkohlenstoffatom ist elektrophil und somit durch schwache Nukleophile leicht angreifbar. In dieser Arbeit wird dies vor allem bei den Aminolysereaktionen ausgenutzt (III.3, III.4). Der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom bedingt die  $\alpha$ -CH-Acidität.<sup>58</sup> Durch die Reaktion mit starken Basen erhält man entsprechende Acylanionen-Äquivalente bzw. Enolat analoge Strukturen.

Ein elektrophiler Angriff am Heteroatom wird zum Beispiel zur Darstellung von Carbinkomplexen<sup>59</sup> genutzt. Ein „fine-tuning“ der Coligandensphäre ist durch thermischen und/oder photochemischen Austausch der Carbonylliganden möglich.<sup>60</sup>

Amine können unter sehr milden Bedingungen in Aminolysereaktionen<sup>61</sup> mit Alkoxy-carbonylverbindungen zu Aminocarbenkomplexen (III.3, III.4, Abbildung 10a) reagieren. Aufgrund der sehr guten  $\pi$ -Donorfähigkeit des Stickstoff-Substituenten kommt es häufig zur Ausbildung von *E/Z*-Isomeren<sup>51</sup>, welche mit präparativer Säulenchromatographie nicht zu trennen sind.

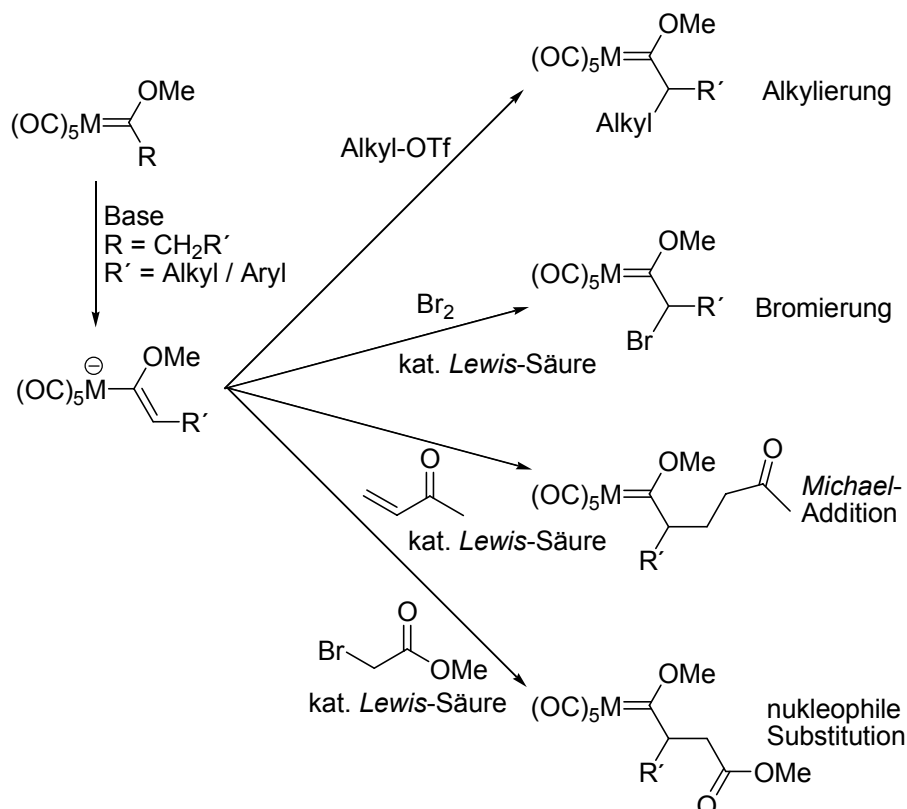


**Abbildung 10:** Beispiele für nukleophile Substitutionen am Carbenkohlenstoffatom von *Fischer*-Carbenkomplexen

Ebenso ist zum Beispiel der nukleophile Angriff mit Selenolen<sup>62</sup>, Thiolen<sup>63</sup> und Aryllithiumverbindungen<sup>64</sup> möglich.

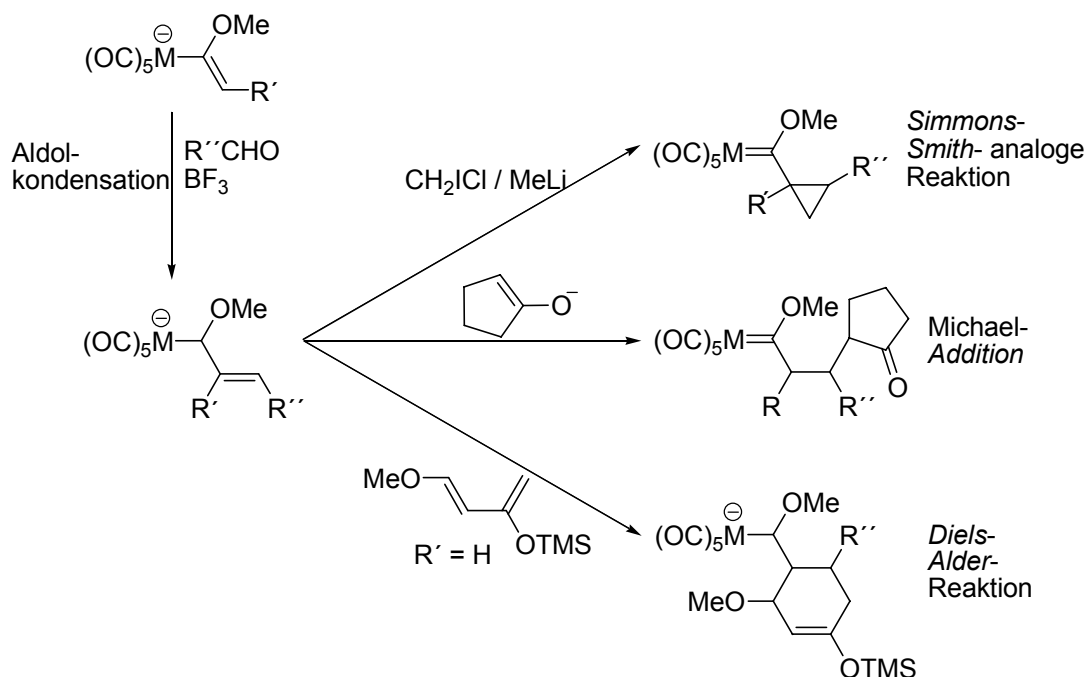
Die erhöhte  $\alpha$ -CH-Acidität von *Fischer*-Carbenkomplexen<sup>65</sup> ( $\text{pK}_a = 10.5$  Acetonitril/Wasser v/v = 1/1) verglichen mit Carbonsäureestern ( $\text{pK}_a = 14.5$

Acetonitril/Wasser v/v = 1/1) ermöglicht eine einfache Deprotonierung zu den Enolat-analogen Vinylchromaten<sup>66</sup> (Abbildung 11). Eine  $\alpha$ -Alkylierung<sup>67</sup> ist, wegen der schwachen Nukleophilie, nur mit sehr reaktiven Alkylierungsmitteln möglich. Die Bromierung<sup>68</sup>, *Michael*-analoge Reaktionen<sup>69</sup> sowie nukleophile Substitutionen<sup>70</sup> sind ebenfalls aufgrund nicht ausreichender Nukleophilie nur unter Lewis-Säure Katalyse möglich.<sup>71</sup>



**Abbildung 11:** Beispiele für Reaktionen am Vinylchromat

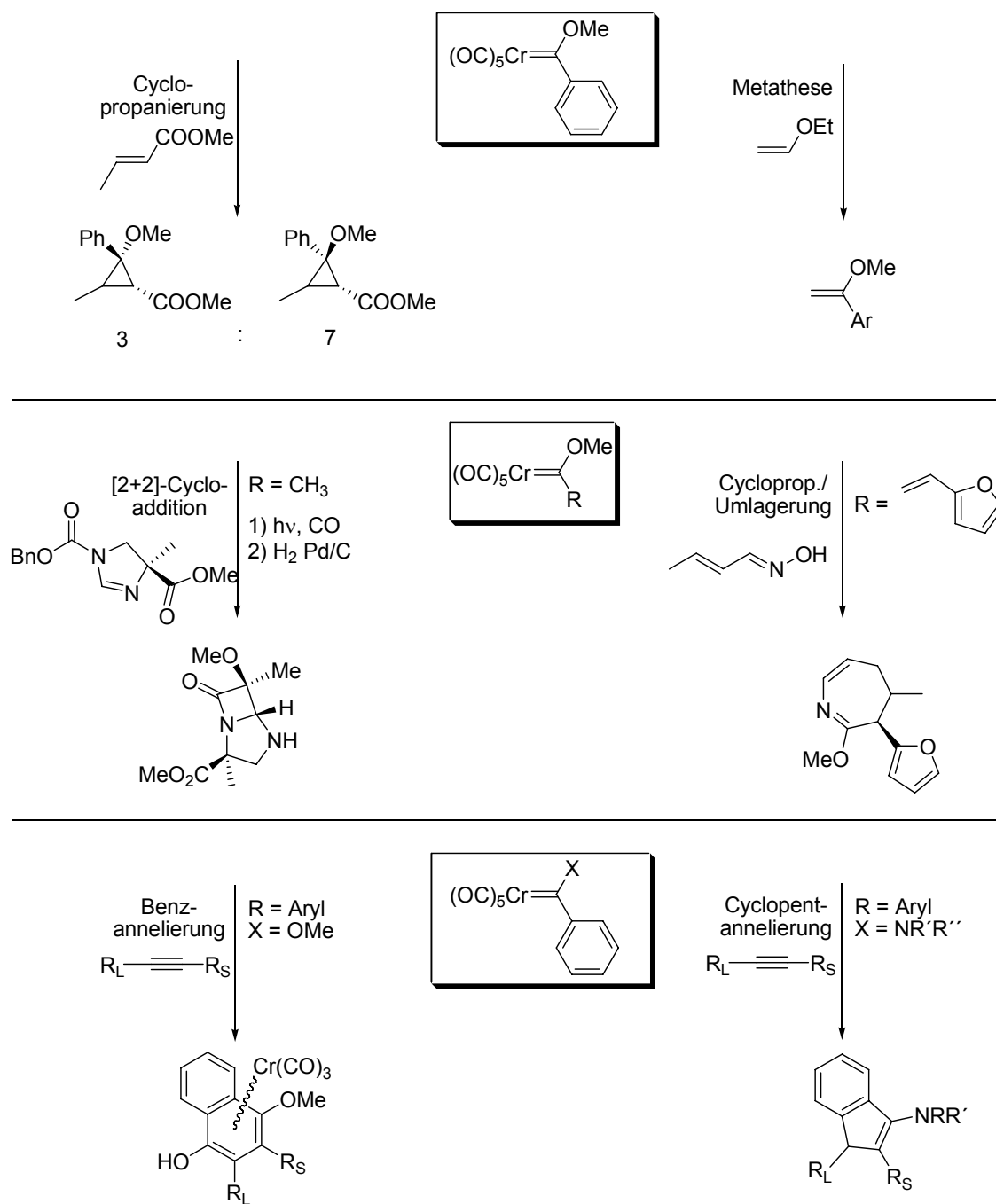
Wird das Vinylchromat im Sinne einer Aldolkondensation<sup>72</sup> mit einer Carbonylverbindung unter Lewis-Säure Katalyse zur Reaktion gebracht, erhält man  $\alpha,\beta$ -ungesättigte *Fischer*-Carbenkomplexe<sup>27g</sup> (Abbildung 12). Diese können in einer *Diels-Alder*-Reaktion<sup>73</sup> als Dienophil dienen und in einer *Michael*-Reaktion<sup>74</sup> selektiv an der  $\beta$ -Position durch ein Elektrophil angegriffen werden. Trägt der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbenkomplex chirale Alkoxy substituenten, lassen sich stereoselektiv, analog der *Simmons-Smith*-Reaktion, Cyclopropane darstellen.<sup>75</sup> Diese Synthesen verlaufen wegen des elektronenziehenden Metalls schnell und selektiv.<sup>76</sup>



**Abbildung 12:** Reaktionsbeispiele  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Fischer-Carbenkomplexe

#### II.1.3.2.2 Reaktionen mit Verlust der Übergangsmetallcarbenstruktur

Bei den Reaktionen aus Abbildung 13 spielt das Metall eine zentrale Rolle. Durch die Fähigkeit, verschiedene Koordinationen einzugehen, beteiligt sich das Übergangsmetallfragment an der Präkoordination der Reaktanden. Das heißt, es gruppiert die reagierenden Moleküle in einer geeigneten räumlichen Anordnung zueinander. Somit wird die Entropiebarriere der Reaktion abgesenkt. Das Übergangsmetall wirkt somit als Templatzentrum. Es ist möglich, hochfunktionalisierte Systeme in einem Reaktionsschritt darzustellen. Vor allem zyklische Systeme, zumeist mit Ringgrößen von drei bis sieben, lassen sich synthetisieren.



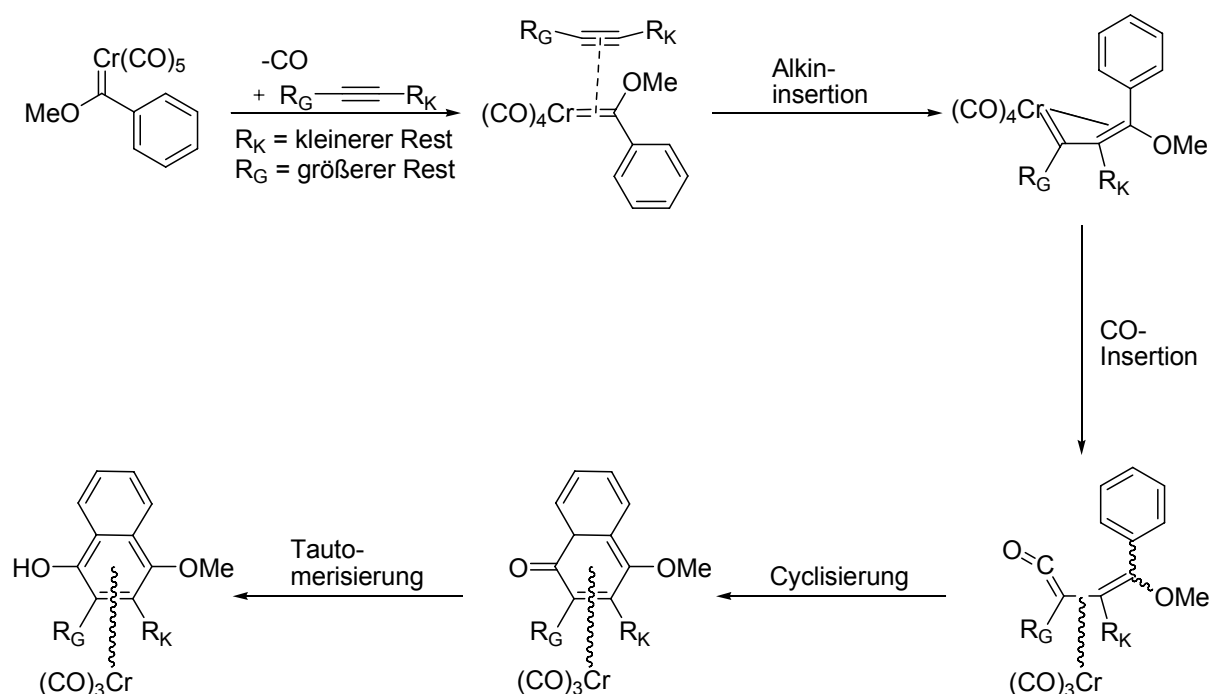
**Abbildung 13:** Reaktionsbeispiele unter Verlust des Chromfragmentes

Bei der Cyclopropanierung (Abbildung 13) handelt es sich um eine [2+1]-Cycloaddition. Alkoxy- und Aminocarbenkomplexe setzen sich hierbei sowohl mit elektronenreichen wie auch elektronenarmen Alkenen zu entsprechenden Cyclopropanen (Alkoxy-carbenkomplexe in [2+1]-Cycloaddition<sup>77</sup> und Aminocarbenkomplexe in [2+1]-Cycloaddition<sup>78</sup>) um.

Eine Metathese-Reaktion mit Carbenchromkomplexen spielt eher eine untergeordnete Rolle, da die *Grubbs*-Katalysatoren (Abbildung 23) wesentlich einfacher und effizienter wirken.

Eine Umlagerung der aus Vinylcarbenkomplexen und 1,3-Dienen erhaltenen Cyclopropanierungsprodukte liefert 7-Ringe.<sup>79</sup> Die Benzanellierung, als [3+2+1]-Cycloaddition 1975 erstmals von *K. H. Dötz*<sup>80</sup> beschrieben, ist eine Reaktion eines Alkoxykomplexes mit einem Alkin. Das entstehende Hydrochinon kann anschließend zum Chinon oxidiert werden. Aminocarbenkomplexe hingegen reagieren je nach elektronischen Eigenschaften des Alkins zum Benzanellierungs- oder Cyclopentanellierungsprodukt.

Die Benzanellierung liefert einen selektiven Zugang zu hochfunktionalisierten Chinonderivaten. Diese [3+2+1]-Cycloaddition wurde bei der Synthese gespannter Cyclophane<sup>81</sup> wie auch der Darstellung von Naturstoffen genutzt. Einige Beispiele, in denen die Benzanellierung die zentrale Rolle spielt, sind die Synthese der Vitamine der K-<sup>82</sup> und E-<sup>83</sup> Reihe und der Antibiotika Nanaomycin A, Fredericamycin A und Desoxyfrenolycin.<sup>84</sup> Des Weiteren ist die Darstellung von Daunomycin<sup>85</sup> und der Naturstoffe Khellin<sup>86</sup> und Curcuchinon<sup>87</sup> zu nennen. Der Reaktionsmechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung ist weitestgehend aufgeklärt.<sup>88</sup> Abbildung 14 zeigt einen kurzen Überblick über den Reaktionsmechanismus.



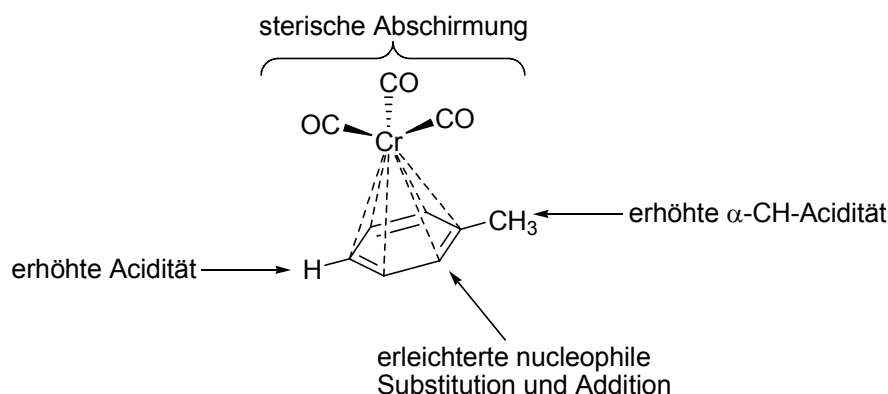
**Abbildung 14:** Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung

Am entstandenen  $\eta^6$  Chromtricarbyl-kooordinierten Hydrochinon kann sich das  $\text{Cr(CO)}_3$ -Fragment sowohl auf der Oberseite wie auch der Unterseite befinden.



Somit erhält das Hydrochinon eine planare Chiralität. Durch asymmetrische Synthesen<sup>73c,89</sup> oder mittels Racetmattrennung<sup>90</sup> lassen sich enantiomeren- bzw. diastereomerenreine<sup>88b,91</sup> Komplexe erhalten.

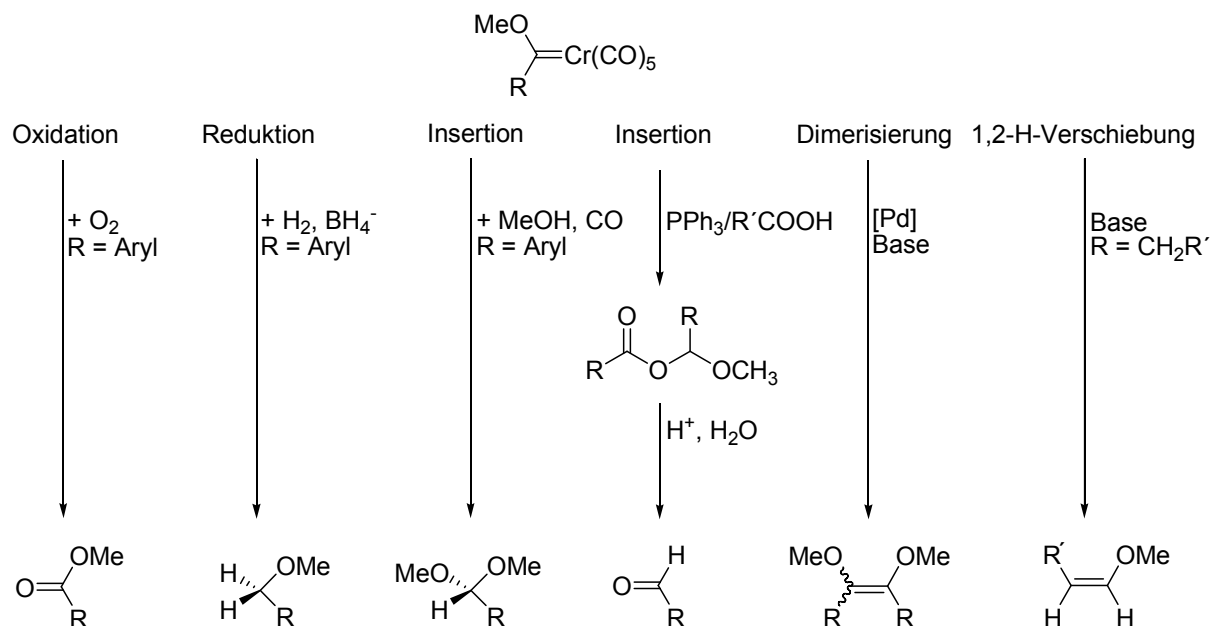
Solche Tricarbonylchrom-komplexierten Aromaten zeigen gegenüber nicht-komplexierten Systemen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten.<sup>92</sup> Am komplexierten Aromaten finden nukleophile Substitutionen und Additionen leichter statt. Aromatische, wie auch  $\alpha$ -Wasserstoffatome von Alkylsubstituenten weisen eine erhöhte Acidiät auf. Durch die hervorragende sterische Abschirmung des Halbraumes oberhalb bzw. unterhalb des Aromaten bieten solche Komplexe die Möglichkeit einer stereoselektiven Synthese.<sup>93</sup>



**Abbildung 15:** Reaktivität von Aren-Tricarbonylchromkomplexen

### II.1.3.2.3 Reaktionen unter Abspaltung des Carbenliganden

Es sind vielfältige Dekomplexierungsreaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen bekannt. Hierbei handelt es sich um den Verlust des Carbenliganden. Das resultierende freie Carben ist sehr instabil und reagiert durch Oxidation, Reduktion, Dimerisierung oder Umlagerung zu stabileren Verbindungen. Abbildung 16 zeigt eine Auswahl an Reaktionen und deren Produkte.



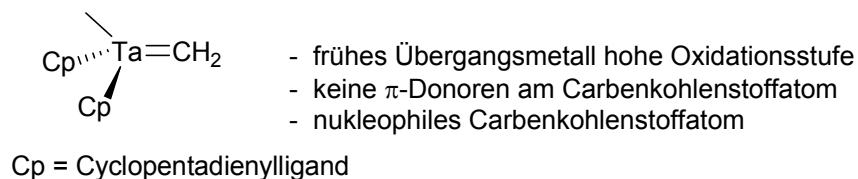
**Abbildung 16:** Beispiele für Dekomplexierungsreaktionen an *Fischer*-Carbenkomplexen

Die Oxidation eines *Fischer*-Carbenkomplexes mit Sauerstoff<sup>94</sup> ist synthetisch nicht sehr praktikabel. Sie verläuft mit unterschiedlichen Selektivitäten und sehr langsam. Als wesentlich effektiveres Oxidationsmittel hat sich zum Beispiel Cer(IV)ammoniumnitrat<sup>95</sup> herausgestellt. Eine Hochdruckhydrierung mit Wasserstoff<sup>96</sup> sowie Reduktion mit komplexen Metall-<sup>97</sup> oder Bohydriden<sup>98</sup> liefert entsprechende Ether. Unter erhöhtem Kohlenmonoxiddruck lässt sich ein Alkohol in die Metall-Kohlenstoffbindung eines *Fischer*-Carbenkomplexes insertieren.<sup>99</sup> Es entsteht ein Acetal. Die Reaktion einer Carbonsäure mit entsprechendem Carbenkomplex in Gegenwart von Phosphanen<sup>100</sup> liefert Verbindungen, welche sich im Säuren leicht zu Aldehyden verseifen lassen. Eine thermische Dimerisierung<sup>101</sup> ist in guten Ausbeuten nur in Gegenwart eines Palladiumkatalysators durchführbar.<sup>102</sup> Eine 1,2-H-Verschiebung lässt sich durch Zugabe von Basen an *Fischer*-Carbenkomplexen erreichen.<sup>103</sup>

#### II.1.4 Schrock-Carbenkomplexe

*Schrock*-Carbenkomplexe<sup>104</sup> (Abbildung 17) zeichnen sich durch ein frühes Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe aus. Das Carbenkohlenstoffatom wird von nicht  $\pi$ -donierenden Substituenten flankiert. Diese Carbenkomplexe besitzen Triplett-Grundzustände und weisen nukleophile Reaktivität auf. Somit

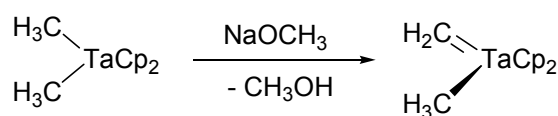
ist die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz des entsprechenden C-Atoms im Vergleich zu *Fischer*-Carbenkomplexen hochfeldverschoben.<sup>105</sup>



**Abbildung 17:** *Schrock*-Carbenkomplex

#### II.1.4.1 Darstellung der *Schrock*-Carbenkomplexe

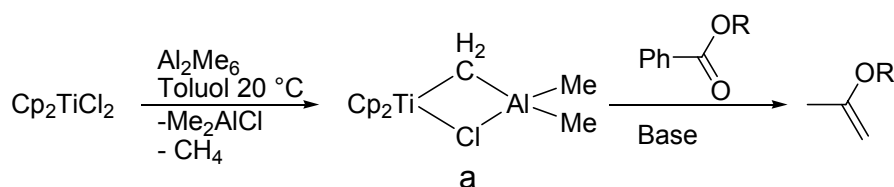
Die Synthese dieser nukleophilen Carbenkomplexe erfolgt zum Beispiel nach *Schrock*<sup>104</sup> über die  $\alpha$ -Deprotonierung einer Metallalkylgruppe (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Darstellungsmöglichkeit eines *Schrock*-Carbenkomplexes

#### II.1.4.2 Reaktionen der *Schrock*-Carbenkomplexe

Nach dem Isolobal-Konzept (II.1.3.2.1) zeigen *Schrock*-Carbenkomplexe (Abbildung 17) eher Ylid-Charakter. Infolgedessen reagieren sie analog den *Wittig*-Reagenzien<sup>106</sup> mit Carbonylverbindungen unter Ausbildung von Doppelbindungen. Das *Tebbe*-Reagenz<sup>107</sup> (Abbildung 19) ist in der Lage, problemlos Ester und Lactone in hohen Ausbeuten zu methylenieren (Abbildung 19).

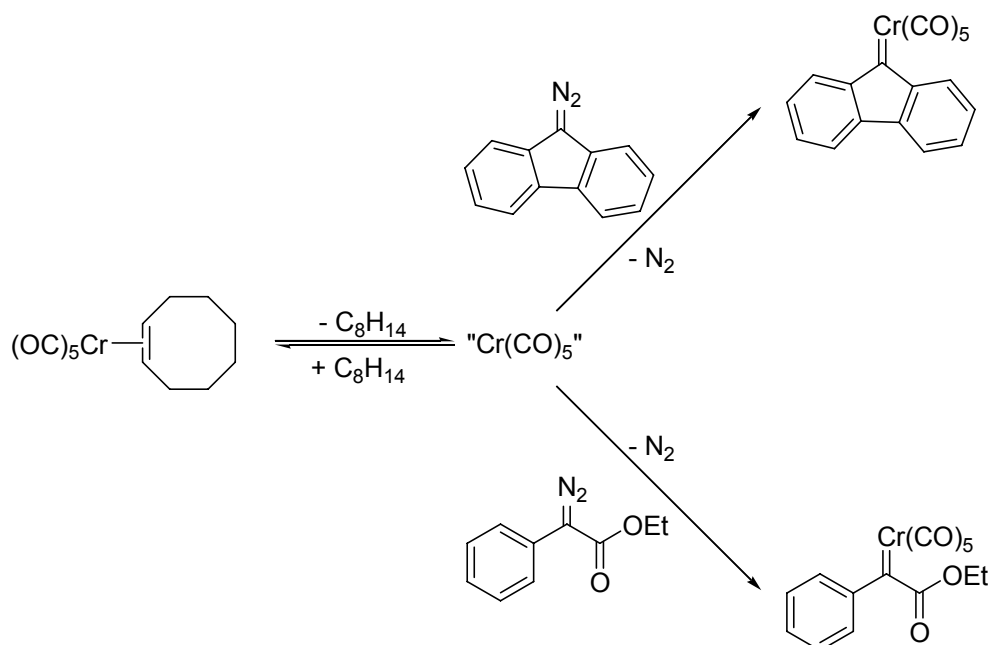


**Abbildung 19:** Methylenierung nach *Tebbe*

Das Methyltransferreagenz ist hierbei der *Schrock*-Alkylidenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ , gebildet aus dem *Tebbe*-Reagenz a durch Abspaltung von  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ .

### II.1.5 Weitere Darstellungsmöglichkeiten sowie weitere Carbenkomplexe

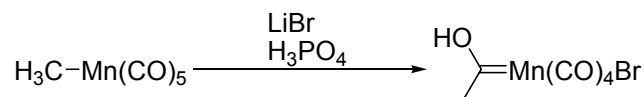
Darüber hinaus gibt es weitere Synthesen zur Darstellung von Carbenkomplexen. Die Diazo-Route<sup>108</sup> bietet die Möglichkeit, nicht-Heteroatom stabilisierte Komplexe zu synthetisieren (Abbildung 20)



**Abbildung 20:** Diazo-Route zur Darstellung von Carbenkomplexen

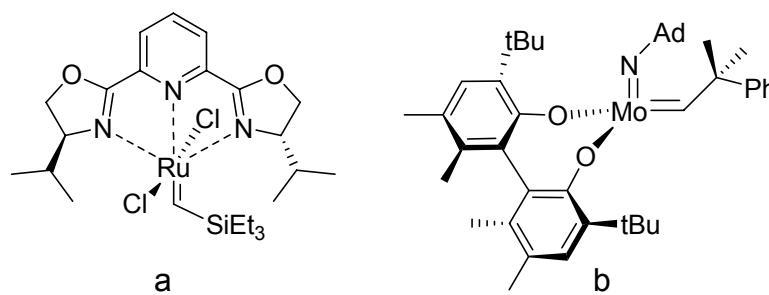
Bei dieser Methode wird ein an einem Übergangsmetall schwach gebundener Ligand mit Diazoverbindungen zur Reaktion gebracht. Letztere spalten elementaren Stickstoff ab und das resultierende Übergangsmetallfragment liefert den gewünschten Komplex. Oftmals ist jedoch die Synthese und Handhabung der instabilen Carbenvorläufer der Diazoverbindungen problematisch.

Eine kaum genutzte Synthese zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen ist die Reaktion von Alkylmetallkomplexen mit Kohlenmonoxid unter Anwesenheit von Halogenidanionen, (Abbildung 21).<sup>109</sup>



**Abbildung 21:** Darstellung eines *Fischer*-Carbenkomplexes aus Alkylmetallkomplexen

Eine eindeutige Zuordnung zu *Fischer*- oder *Schrock*-Carbenkomplexen ist oftmals nicht möglich. Abbildung 22a<sup>110</sup> zeigt einen Carbenkomplex, welcher in der Katalyse von Insertions- und Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt wird.<sup>111</sup>



**Abbildung 22:** Beispiele für weitere Übergangsmetallcarbenkomplexe

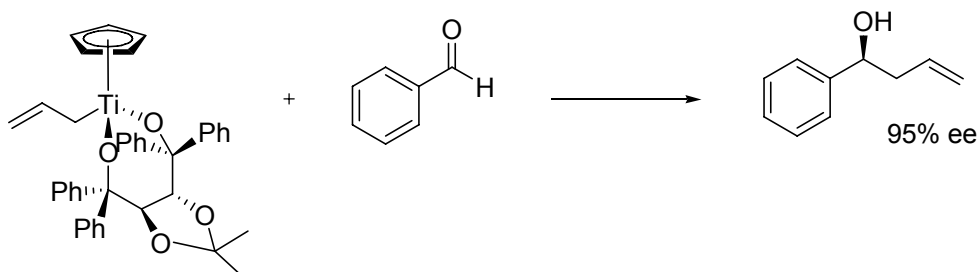
Dieser Komplex (Abbildung 22a) und ähnliche Carbenkomplexe besitzen ein elektrophiles Kohlenstoffatom (<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  = 338 ppm in Benzen-d<sub>6</sub>). Aufgrund der Elektrophilie ordnet man diese Verbindungen eher den *Fischer*-Carbenkomplexen zu, jedoch ist die Metall-Kohlenstoffatom Bindung sehr schwach.

Der Molybdänkomplex aus Abbildung 22b<sup>35b,112</sup> wird in enantioselektiven katalytischen Metathese-Reaktionen<sup>113</sup> eingesetzt und er besitzt eher die Eigenschaften der *Schrock*-Carbenkomplexe (II.1.4).

Die ebenfalls sehr erfolgreich bei Metathese-Reaktionen eingesetzten *Grubbs*-Katalysatoren<sup>114</sup> lassen sich weder dem Typ der *Schrock*- noch dem der *Fischer*-Carbenkomplexe zuordnen.

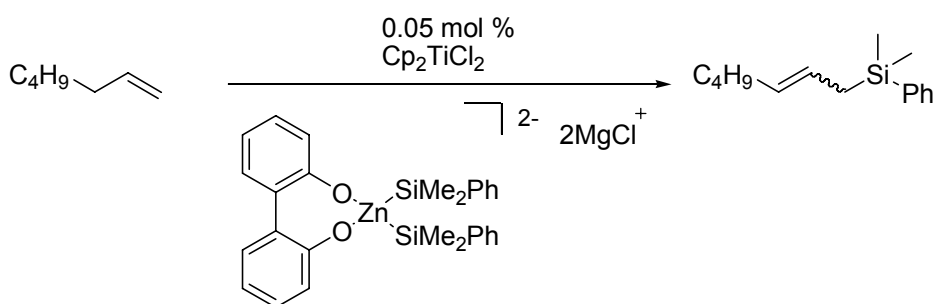


erwähnt. Weiterhin kann der Alkylidenkomplex nach *Tebbe* als Katalysator in der ROMP (Ringöffnungsmetathesepolymerisation) von Norbornen verwendet werden.<sup>118</sup> Ebenfalls sind asymmetrische Allylierungen, wie zum Beispiel nach *Duthaler* und *Hafner*<sup>119</sup> möglich (Abbildung 25).



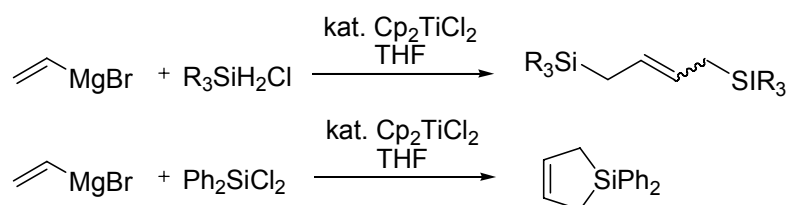
**Abbildung 25:** Asymmetrische Allylierung mittels Titanocenderivaten

Durch Katalyse mittels Titanocenverbindungen sind des Weiteren Allylsilanierungen terminaler Olefine (Abbildung 26)<sup>120</sup> möglich.



**Abbildung 26:** Titanocendichlorid-katalysierte Allylsilanierung

Durch Titanocendichlorid katalysierte Reaktionen von Chlorsilanen mit Vinylmagnesiumbromid erhält man substituierte 1,4-Disilylbutene beziehungsweise Silacyclopentene (Abbildung 27).<sup>121</sup>

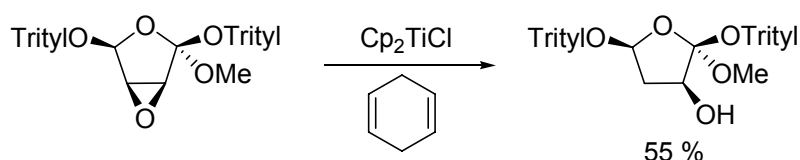


**Abbildung 27:** Titanocendichlorid vermittelte Reaktionen von Chlorsilanen mit Vinylmagnesiumbromid

## II.2.2 Funktionalisierte Titanocene als EET-Reagenzien

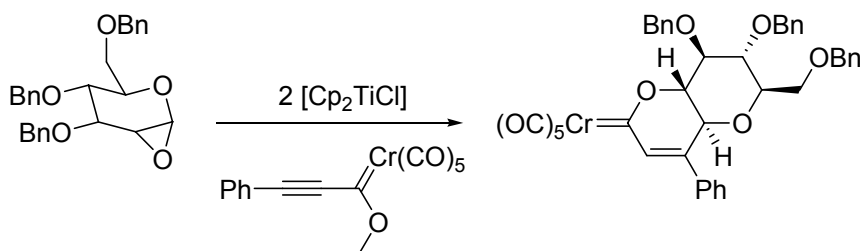
Titanocen(III)chlorid ist in der Lage, ohne Radikalstarter, mittels Einelektronen-Transfer (EET), ein Elektron auf einen Radikalvorläufer zu übertragen. Dies eröffnet eine breite Anwendung des Titanocen(III)chlorids.

*Nugent* und *RajanBabu*<sup>122</sup> transferierten mittels Titanocen(III)chlorid ein Elektron auf ein Epoxid. Das entstandene Radikal wird daraufhin beispielsweise mit 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffquelle abgefangen (Abbildung 28). Neben der Funktion des Titanocens als Elektronendonator fungiert es in der Reaktion zudem als Lewis-Säure.



**Abbildung 28:** Reduktion von Epoxiden nach *Nugent* und *RajanBabu*

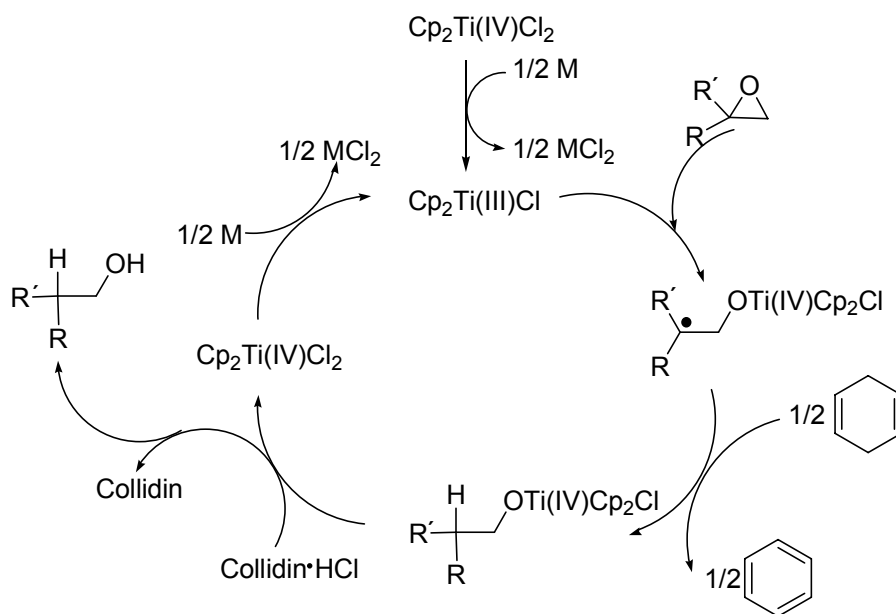
Abbildung 29 zeigt die erstmalige radikalische Addition von Carbenkomplexen als *Michael*-Akzeptoren an sehr sensible Glycalepoxide.<sup>123</sup> Das Elektronentransferreagenz ist hier wieder Titanocen(III)chlorid.



**Abbildung 29:** Radikalische Addition von *Fischer*-Carbenkomplexen an Glycalepoxide mittels Titanocen(III)chlorid

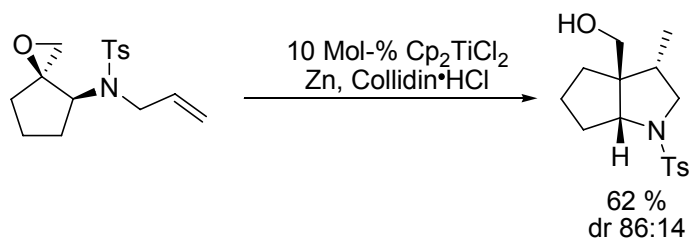
*Gansäuer* et al. entwickelten Bedingungen, um eine Epoxidöffnung (mit anschließendem Abfangen durch Cyclohexadien) unter katalytischem Einsatz von Titanocen(III)chlorid durchführen zu können (Abbildung 30).<sup>124</sup>





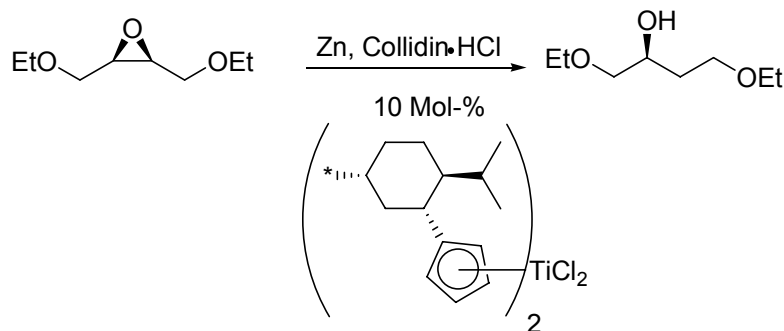
**Abbildung 30:** Von Gansäuer et al. entwickeltes katalytisches Verfahren zur Epoxidöffnung

Der katalytische Einsatz von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  eignet sich ausgezeichnet für radikalische Zyklisierungen<sup>20,21,22,125</sup> (zum Beispiel Abbildung 31)



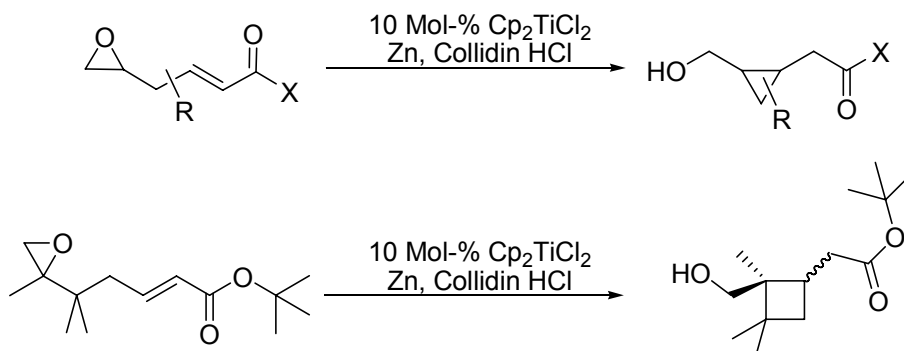
**Abbildung 31:** Radikalische 5-exo-Cyclisierung

Durch den Einsatz chiral modifizierter Cyclopentadienylliganden am Titan ist es möglich, *meso*-Epoxide reaktiv sowie enantioselektiv zu öffnen (Abbildung 32).<sup>126</sup>



**Abbildung 32:** Enantioselektive reduktive Öffnung eines *meso*-Epoxides

Unter katalytischem Einsatz von Titanocen(IV)chlorid ist es gelungen, radikalische 3-*exo*- sowie 4-*exo*-Cyclisierungen zu realisieren (Abbildung 33).<sup>21,22</sup>



**Abbildung 33:** Reaktionsbeispiele für katalytische 3-*exo* und 4-*exo* Cyclisierungen

## II.3 Niedermolekulare Gelatoren

Die Aggregation und Selbstorganisation bestimmter Moleküle stellen erstaunliche Fähigkeiten zur Bildung größerer Strukturen dar.<sup>127</sup> Somit führen diese Substanzen zu neuartigen Materialien und supramolekularen Verbindungen. Unter Letztgenannten sind die niedermolekularen organischen Gelatoren (low molecular mass gelator, LMMG) von besonderem Interesse.<sup>2,3,5,128</sup> Die Aggregation der entsprechenden Moleküle in Lösungsmitteln mittels nichtkovalenter Wechselwirkungen resultiert im Aufbau dreidimensionaler Netzwerke. Makroskopisch bedingt dies eine Gelierung der Solventien. Hierbei spielen vor allem Wasserstoffbrückenbindungen, ionische-,  $\pi$ - $\pi$ - sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen die entscheidende Rolle zum Aufbau der Aggregate. Bemerkenswert ist hierbei, dass wenige Gewichtsprozent (ungefähr 0.02–10 Gew.%) ausreichend sind, um die Gelierung zu erreichen. Durch Hinzufügen eines Co-Solvens oder mechanischer Beanspruchung lassen sich diese Gele zerstören und ein Sol wird erhalten. Ein Erwärmen, und somit Homogenisieren, mit anschließendem Abkühlen führt zu einer reversiblen Gelierung des Lösungsmittels. Verglichen mit kovalent vernetzten Strukturen und deren Gelen (vgl. I), bestehen supramolekulare Netzwerke aus den erwähnten schwächeren Wechselwirkungen. Diese Strukturen lassen sich weitaus leichter aufbrechen.

Ein Gel als solches zu definieren, obwohl der Begriff aus dem Alltag bekannt ist, erweist sich als schwierig, weil makroskopische wie auch mikroskopische Eigenschaften in einer Beschreibung zusammengefasst werden müssen.<sup>129</sup>

Nach *Flory*<sup>130</sup> weist ein Gel in makroskopischen Dimensionen eine kontinuierliche Struktur auf. Diese ändert sich nicht für die Dauer eines analytischen Experiments. Die rheologischen Eigenschaften eines Gels sind darüber hinaus festkörperähnlich.

Die niedermolekularen Gelatoren sind meist Verbindungen mit amphiphilen Eigenschaften<sup>128c</sup>. Sie bestehen vorwiegend aus einem apolaren sowie einem polareren Molekülteil. Konzepte, die ein rationales Design von niedermolekularen Gelatoren betreffen, sind rar.<sup>128a,g,131</sup>

Bereits kleinste Veränderungen der molekularen Struktur führen fast immer zu einem Verlust der Gelierfähigkeit.<sup>128c,132</sup> Zum einen sollten LMMGs nur schlecht löslich in entsprechenden Lösungsmitteln sein, jedoch dürfen sie auch nicht präzipitieren. Es finden sich gerade hier viele Fragestellungen die den Zusammenhang zwischen Struktur und Ausbildung supramolekularer Netzwerke betreffen.<sup>128a</sup>

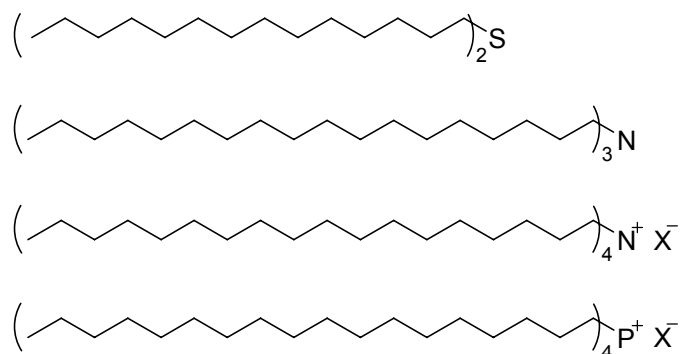
Solche Gele, die von niedermolekularen Gelatoren gebildet werden, entwickelten sich von chemisch-physikalischen Kuriositäten zu einem aktuellen Forschungsgebiet. Durch das gleichzeitige Vorhandensein von flüssiger wie auch fester Phase, den definierten Netzwerken sowie der Immobilisierung von Lösungsmitteln, ist eine ganze Reihe von Anwendungen denkbar.<sup>5,127a</sup> Um dieses Forschungsgebiet zu erweitern sowie die Anwendungen nutzbar zu machen, ist es erforderlich die Aggregation sowie die supramolekularen Eigenschaften zu untersuchen.

In folgenden Kapiteln wird ein Überblick über verschiedene Substanzklassen dieser LMMGs gegeben.

### II.3.1 Alkylketten und Fettsäurederivate

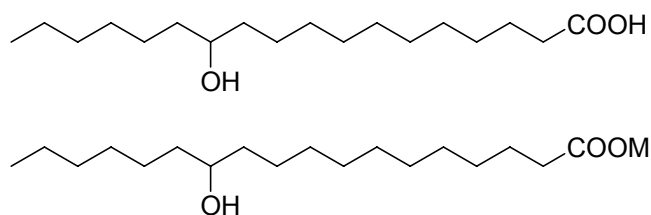
Die einfachsten niedermolekularen Organogelatoren basieren auf langkettigen Alkylketten (C<sub>24</sub>-C<sub>36</sub>). Die Aggregation zum Gelnetzwerk findet hierbei über van-der-Waals-Wechselwirkungen statt.<sup>133</sup> Partiiell fluoriierte Alkane zeigen ähnliche Eigenschaften.<sup>134</sup> Potential als LMMGs besitzen auch Alkane, welche ein

Heteroatom beinhalten. Hier sind Sulfide, Amine<sup>135</sup>, quartäre Ammoniumsalze<sup>136</sup> und Phosphoniumsalze<sup>137</sup>, zu nennen (Abbildung 34). Für die Aggregation spielen neben van-der-Waals-Kräften bei den ionischen Verbindungen vor allem Coloumb-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle.



**Abbildung 34:** Alkane mit Heteroatomen als organische Gelatoren

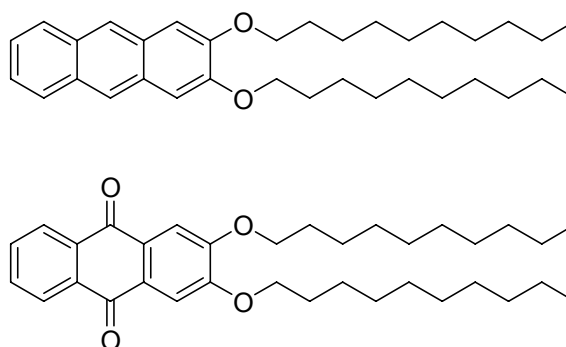
Hydroxysubstituierte Fettsäuren beziehungsweise ihre Salze sind in der Lage, Lösungsmittel zu gelieren. Als Beispiel zeigt Abbildung 35 die 12-Hydroxyoctadecansäure.<sup>133b</sup> Wie circular dichroistische Messungen beweisen, überträgt sich die zentrale Chiralität der Moleküle auf das supramolekulare Netzwerk. Die Aggregation findet über van-der-Waals-Wechselwirkungen und vor allem durch Wasserstoffbrückenbindungen statt.



**Abbildung 35:** Fettsäure Derivate als Organogelatoren

### II.3.2 Anthracen- und Anthrachinon-Derivate

$\pi$ - $\pi$ - sind neben van-der-Waals-Wechselwirkungen die treibende Kraft zur Selbstaggregation von 2,3-Bis-*n*-decyloxyanthracen und 2,3-Bis-*n*-decylantrachinon (Abbildung 36). Diese Substanzen gelieren verschiedene organische Lösungsmittel.<sup>132</sup>



**Abbildung 36:** Anthracen- und Anthrachinon-Derivate als niedermolekulare organische Gelatoren

### II.3.3 Steroid-Derivate

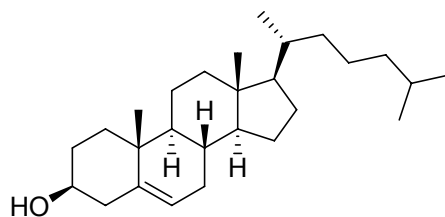
Wie bereits erwähnt, werden in der vorliegenden Arbeit ausgiebige Untersuchungen an von *Gansäuer* et al.<sup>115</sup> dargestellten Titanocendichlorid substituierten Cholesterolderivaten (**III.9**), welche als metallorganische niedermolekulare Gelatoren fungieren<sup>8,23</sup>, durchgeführt. Deshalb wird im Folgenden die Gruppe der Cholesterolgelatoren und derer Derivate näher behandelt.

Cholesterolderivate zeichnen sich durch vielfältige Anwendungen in der medizinischen sowie supramolekularen Chemie aus.<sup>138</sup> Diese Baueinheiten besitzen die Fähigkeit der molekularen Erkennung und wurden als chirale Template in asymmetrischen Synthesen eingesetzt.<sup>139</sup>

1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol-Derivate wurden mittels eines Cholesterolderivats in guten Enantioselektivitäten synthetisiert.<sup>140</sup>

Des Weiteren sind viele Anwendungen aus Materialwissenschaften bekannt.<sup>141</sup>

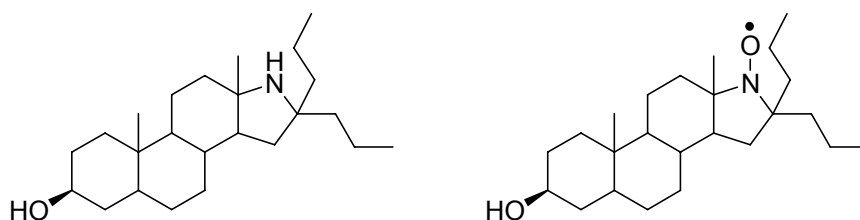
Gerade die Eigenschaften dieses Steroids, Flüssigkristalle zu bilden<sup>142</sup> und Ablagerungen in Arterien zu verursachen, zeigen die Fähigkeit zur Selbstaggregation. Diese findet über nicht-kovalente van-der-Waals-Wechselwirkungen statt. Somit eignet sich Cholesterol (Abbildung 37) hervorragend als Baueinheit für niedermolekulare Gelatoren (LMMG).<sup>143</sup>



**Abbildung 37:** Cholesterol (natürlich vorkommendes  $\beta$ -Epimer)

In diesem Steroid sind die Cyclohexanringe *trans*-verknüpft und somit in die Sesselkonformation gezwungen. Folglich handelt es sich um ein starres, flaches und gerades Grundgerüst, geradezu ideal zur Aggregation über van-der-Waals-Wechselwirkungen geeignet. Cholesterol weist die typischen Strukturmerkmale eines amphiphilen Moleküls auf, ist jedoch selber kein Gelatormolekül.

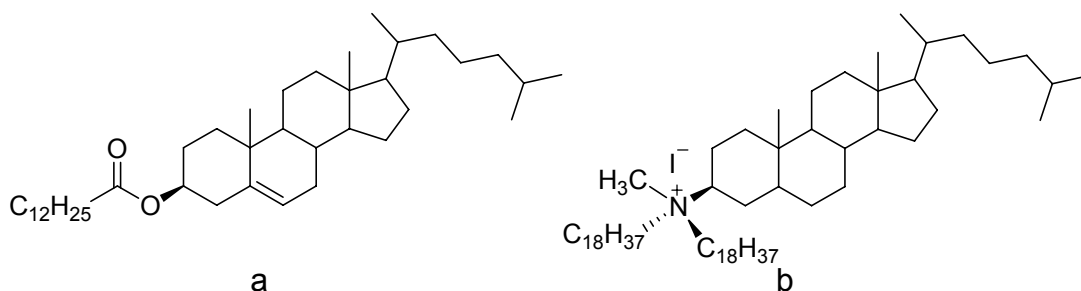
Über die ersten zur Gelierung befähigten Cholesterolderivate wurde bereits 1979 berichtet.<sup>144</sup> Es handelt sich um *d*-Homoandrostanyl-Derivate (Abbildung 38), deren Eigenschaften und Strukturen intensiv untersucht wurden.<sup>145</sup>



**Abbildung 38:** Die ersten zur Gelierung befähigten Cholesterolderivate

### II.3.3.1 Cholesterolderivate mit Alkylketten

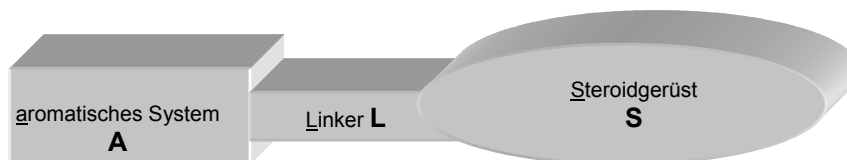
Einfache Variationen am Cholesterol liefern bereits niedermolekulare Gelatoren. So bildet bereits der Laurinsäurecholesterylester (Abbildung 39 a) schwache Gele (5 Gew.%) in Siliconölen.<sup>146</sup> Viele Ammonium-Derivate (zum Beispiel Abbildung 39 b) sind in der Lage, eine ganze Reihe polarer und weniger polarer Lösungsmittel, unterhalb 5 Gew.% Gelatormolekül im Lösungsmittel, zu gelieren.<sup>147</sup>



**Abbildung 39:** Mit Alkylketten substituiertes Cholesterol beziehungsweise Cholestanyl-alkylammoniumsalze als LMMGs

### II.3.3.2 ALS-Systeme

*R. G. Weiss et al.*<sup>148</sup> machten erstmalig einen Vorschlag für geplante Synthesen von Cholesterol-basierten niedermolekularen organischen Gelatoren. Gelatormoleküle, welche am Sauerstoffatom des Steroidgerüsts einen Linker enthalten, welcher wiederum mit einer aromatischen Einheit verknüpft ist, besitzen oft eine Gelierfähigkeit für Wasser und organische Lösungsmittel. *R. G. Weiss et al.* nannten diese Strukturen ALS-Systeme (Aromat, Linker, Steroid) (Abbildung 40).

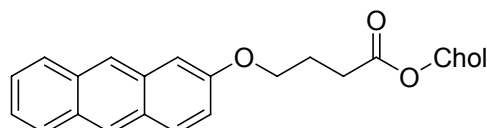


**Abbildung 40:** ALS-Struktur von Cholesterol-basierten niedermolekularen organischen Gelatoren

Es sind eine Vielzahl auf diesem Schema basierender Gelatormoleküle entwickelt worden, mit einer erstaunlichen Vielfalt von unterschiedlichen aromatischen Systemen (A) und Linkern (L). Variationen am Steroidgerüst beschränken sich meist auf den Einsatz von Cholesterol und Dehydrocholesterol.<sup>148</sup> Es zeigt sich, dass die aromatische Einheit den größten Einfluss auf die Gelierfähigkeit hat. Ein delokalisiertes  $\pi$ -System kann zudem einem Gel elektronische und optische Eigenschaften verleihen. Die Konfiguration der OH-Gruppe am C-3 des Cholesterols spielt eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Gelierfähigkeit von Lösungsmitteln. In fast allen Fällen besitzen die Gelatormoleküle die natürlich vorkommende  $\beta$ -Konfiguration.

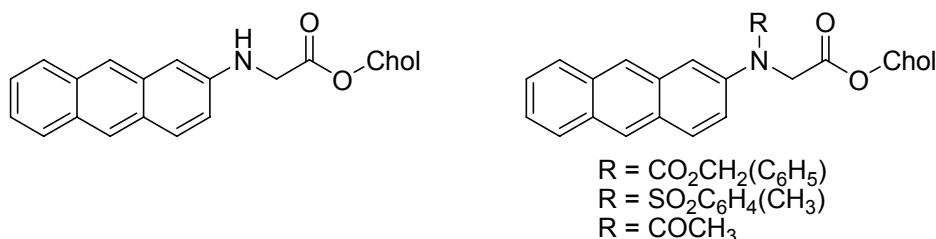
### II.3.3.2.1 Anthracen- und Anthrachinon-substituierte Systeme

Weiss et al. beschreiben<sup>148a</sup> mit Cholesterol-4-(2-anthryloxy)butanoate (Abbildung 41) einen der ALS Gelator, welcher in der Lage ist, in geringen Konzentrationen, mit einer breiten Auswahl an Lösungsmitteln, Gele zu bilden.<sup>148b</sup>



**Abbildung 41:** Erster ALS-Gelator

Circulardichroistische Messungen deuten auf eine helikale Anordnung in den Netzwerken hin. Auch die Inkorporation von Stickstoffatomen in den Linker führt in vielen Fällen ebenfalls zu potenten Gelatormolekülen.<sup>149</sup>

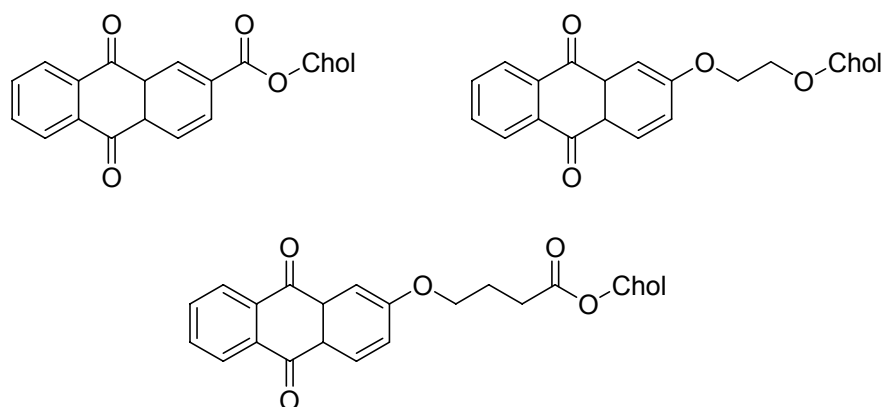


**Abbildung 42:** Beispiele für potente ALS-Gelatoren mit inkorporiertem Stickstoffatom im Linker

Der starke Einfluss des  $\pi$ -Systems auf die Gelierfähigkeit zeigt sich bei der Verwendung von kleineren aromatischen Ringen. Vergleichbare Naphthalin-substituierte Systeme liefern schwächere Gele. In vielen Fällen, sowie bei noch kleineren Systemen, geht die Fähigkeit, Gele zu bilden, verloren.

Die Verwendung von Anthrachinon als aromatisches System (Abbildung 43) liefert ebenfalls sehr potente Gelatoren.<sup>148b,150</sup>

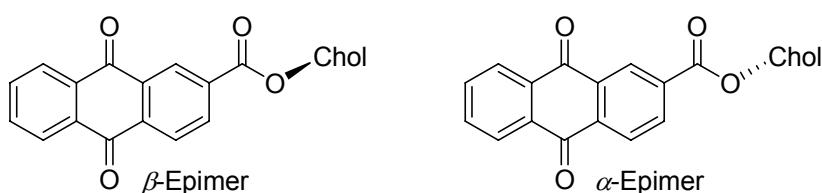




**Abbildung 43:** Anthrachinon basierter ALS-Gelatoren

Circulardichroistische Messungen deuten auch hier auf eine helikale supramolekulare Chiralität in den Gelnetzwerken hin.<sup>151</sup>

Abbildung 44 zeigt den Einfluss der Stereochemie an C-3 des Cholesterol Skeletts: Bei Verwendung des natürlichen (3*S*)-Cholesterols ( $\beta$ -Epimer) erhält man einen potenten Gelator. Der Einbau von (3*R*)-Cholesterol ( $\alpha$ -Epimer) in ein entsprechendes Molekül liefert eine Verbindung, welche nicht zur Gelbildung befähigt ist. Im Allgemeinen können ALS-Systeme mit  $\beta$ -Stereochemie eine bevorzugte Stab („rod-like“) Konformation des Cholesterol-Skeletts annehmen, während die  $\alpha$ -Stereochemie eine gebogene („bent“) Struktur liefert. Somit ist erstere Anordnung in Bezug auf die Packung über van-der-Waals-Wechselwirkungen weitaus bevorzugter. Letztendlich liefert dies stabilere Aggregate und führt zu Fasern

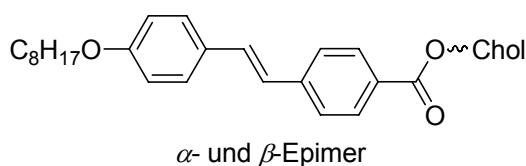


**Abbildung 44:**  $\beta$ -Epimer ist potenter Gelator,  $\alpha$ -Epimer ist kein Gelatormolekül

### II.3.3.2.2 Stilben-substituierte Systeme

Funktionalisierungen von ALS-Systemen mit einer Stilben Einheit liefern Gelatoren für eine ganze Bandbreite an Lösungsmitteln (Abbildung 45)<sup>152</sup>. In Acetonitril liegt die „critical gelation concentration“ (cgc) bei einem sehr kleinen Wert von 0.1 Gew.%. Gele dieses ALS-Gelators wurden intensiv mit

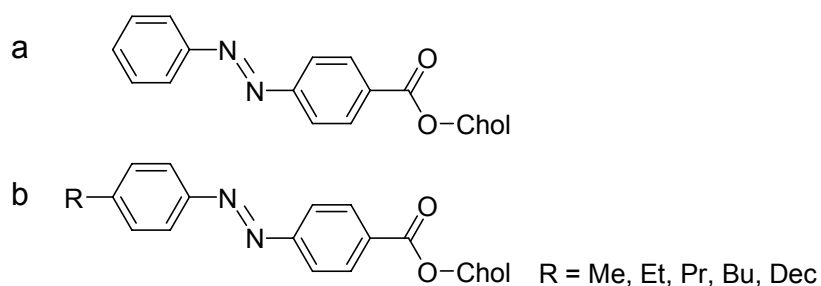
unterschiedlichen spektroskopischen und analytischen Verfahren untersucht.<sup>152,153</sup> Diese Untersuchungen geben Einblick in die molekulare Organisation der Gele. Es handelt sich um einen in einer Richtung schaltbaren Gelator. Eine Photoisomerisierung zum *cis*-Stilben wurde durchgeführt und bedingt die Zerstörung der Gele. Das Molekülskelett in „Stab“-Form des *trans*-Stilbens wird somit verändert und die nicht-kovalenten Wechselwirkungen des aromatischen Systems eingeschränkt.<sup>152</sup>



**Abbildung 45:** ALS-Gelator mit Stilben-Einheit

### II.3.3.2.3 Azobenzen-substituierte Systeme

Ein weiteres aromatisches System in ALS-Gelatoren stellt die Azobenzen-Einheit dar.<sup>154</sup> Abbildung 46a zeigt ein Molekül mit relativ schwach ausgeprägtem Gelierungsverhalten. Durch Substitution der *para*-Position (Abbildung 46b) des linken Rings mit Alkylketten stellt sich ein deutlich besseres Gelierungsvermögen ein. Das Decyl-substituierte Molekül ist in der Lage, sehr viele organische Lösungsmittel zu gelieren.

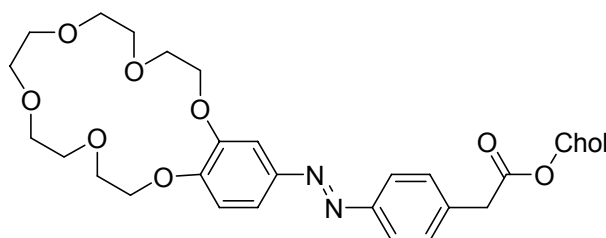


**Abbildung 46:** ALS-Gelatoren mit Azobenzen-Einheit

Genaue spektroskopische Untersuchungen lieferten ein Modell zur Bildung der Netzwerke und Gele.<sup>154</sup> Das  $\beta$ -Epimer zeigt wieder ein wesentlich besseres und ausgeprägteres Gelierungsverhalten. Berechnete Konformationen zeigen das natürliche  $\beta$ -Epimer in einer flachen, ebenen Struktur, während das  $\alpha$ -Epimer gebogen in Form eines L vorliegt. Dies ist die Konsequenz aus der axial,

beziehungsweise äquatorial angeordneten Hydroxygruppe am C-3 des Cholesterols. Die energieminierten Strukturen zeigen, dass die Azobenzeneinheit im  $\beta$ -Epimer hervorragend mit benachbarten  $\pi$ -Systemen überlappen kann. Dies unterstützt die Aggregation in erheblichem Maße. Im Gegensatz dazu ist das gebogene Isomer weniger zur Wechselwirkung befähigt. Gele, gebildet aus entsprechenden Molekülen mit (S)-Konfiguration am C-3 des Cholesterols, zeichnen sich dementsprechend, im Vergleich zur (R)-Konfiguration, durch höhere Gel-Sol-Temperaturen aus.<sup>155</sup> In circulardichroistischen Messungen zeigt sich eine supramolekulare Chiralität, welche beim Erwärmen abnimmt und beim Übergang zum Sol verschwindet. Ein Nulldurchgang des CD-Effektes am Absorptionsmaximum der Azobenzeneinheit lässt sich mit einer spezifischen supramolekularen, helikalen Anordnung des aromatischen Systemes erklären.<sup>154c,156</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM) Bilder zeigen helikale Strukturen in Fasern in dreidimensionalen Netzwerken. Mit der Azobenzeneinheit besitzt das Molekül eine durch Licht adressierbare Funktion. Durch das Bestrahlen eines Gels des Decylderivats aus Abbildung 46b in 1-Butanol mit UV-Licht erfolgt eine *trans-cis*-Isomerisierung. Dadurch wird das Gel zerstört und es resultiert eine Lösung. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht, was eine Rückbildung des *trans*-Isomers zur Folge hat, lässt sich das Gel zurückbilden.<sup>154</sup> Somit liegt hier ein schaltbares System vor.

Mit Kronenether-substituierte Azobenzeneinheiten sind weitere sehr interessante Strukturen in ALS-Gelatoren. Abbildung 47 zeigt einen solchen Vertreter, welcher in der Lage ist, viele verschiedene Lösungsmittel zu gelieren.<sup>154b</sup>



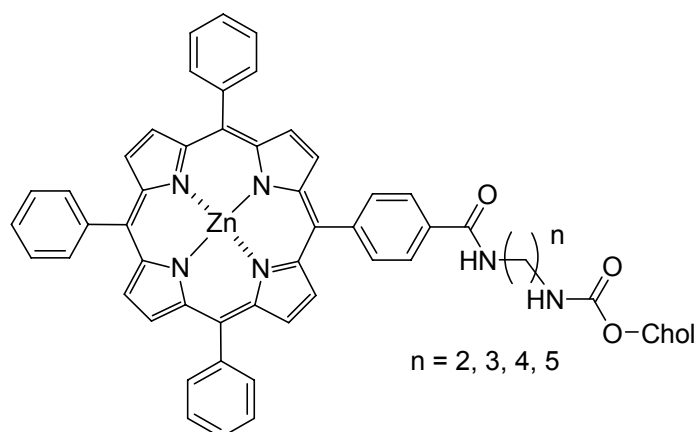
**Abbildung 47:** Benzo-[18]-krone-6 substituierter Azobenzen ALS-Gelator

Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Gele und deren Strukturen bei der Inkorporation von Metallionen. So induziert die Addition von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$

eine wesentlich höhere Gel-Sol-Phasenübergangstemperatur, während die Substanz bei Anwesenheit des größeren  $\text{Cs}^+$ -Ions nicht mehr in der Lage ist Lösungsmittel zu gelieren.<sup>154b</sup>

#### II.3.3.2.4 Porphyrin-substituierte ALS-Systeme

Durch die Verwendung von Porphyrin in ALS-Gelatoren erhält man entsprechende Gele aus übereinander gestapelten, geordneten Chromophoren. Die  $\beta$ -Epimere des Cholesterols der Gelatormoleküle mit unterschiedlicher Kettenlänge<sup>157</sup> (Abbildung 48) bilden in organischen Lösungsmitteln eher schwache, leicht zu zerstörende Gele.



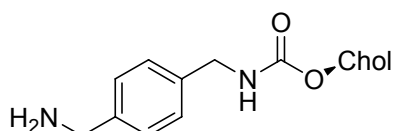
**Abbildung 48:** Porphyrin-substituierter ALS-Gelator

Durch Gelierung entsprechender Lösungsmittel im Beisein von [60]Fulleren erhält man weitaus stabilere Gele. Erklärt wird dieser Effekt mit bevorzugten intramolekularen  $\text{Zn(II)}$  Porphyrin-[60]Fulleren-Wechselwirkungen. Spektroskopische Untersuchungen zeigen in der Gel-Phase einen 2:1  $\text{Zn(II)}$  Porphyrin/[60]Fulleren-Sandwich-Komplex.<sup>157</sup>

#### II.3.3.2.5 Kleine aromatische Einheiten

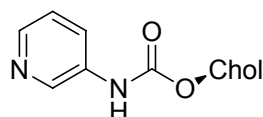
Im Allgemeinen, wie auch in II.3.3.2.1 erwähnt, besitzen Cholesterol-Derivate, welche nur kleine aromatische Einheiten tragen, meist keine Fähigkeiten, Lösungsmittel zu gelieren. Es sind jedoch Systeme mit kleinen aromatischen und cyclischen Einheiten entwickelt worden, welche Solventien gelieren. Hier

tragen zusätzliche nicht-kovalente Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen zur Aggregation bei. Abbildung 49 zeigt ein ALS-System mit nur einem Phenylring. Diese Substanz geliert alkoholische Lösungsmittel, wie zum Beispiel *n*-Butanol und zeigt in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ein typisches faseriges Netzwerk.<sup>158</sup>



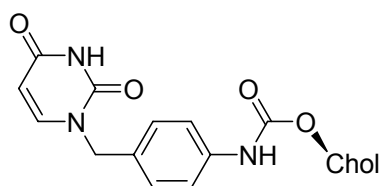
**Abbildung 49:** Beispiel eines ALS-Gelators mit kleinem aromatischem System

Interessanterweise weist der Pyridin-funktionalisierte ALS-Gelator (Abbildung 50)<sup>159</sup> eine wesentlich verbesserte Gelierfähigkeit von Diphenylether in Anwesenheit von Silber(I)-Ionen auf. Eine Erklärung liefert die koordinative Wechselwirkung der Stickstoffatome der Pyridinringe mit den Silberionen innerhalb der Gel Aggregate. Dies führt zu einer Stabilisierung der Netzwerke.



**Abbildung 50:** Pyridin-funktionalisiertes ALS-System, dessen Gele in Anwesenheit von Silberionen eine deutliche Stabilisierung erfahren.

Nukleobasen-derivatisierte Systeme<sup>160</sup> sind hervorragend zur Untersuchung nicht-kovalenter Wechselwirkungen geeignet. Hier sind die van-der-Waals-Kräfte der Cholesterol-Einheit und die zusätzlichen Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren zu nennen. Abbildung 51 zeigt ein Uracil-substituiertes ALS-System, welches eine ganze Reihe von Lösungsmitteln geliert.<sup>160</sup>



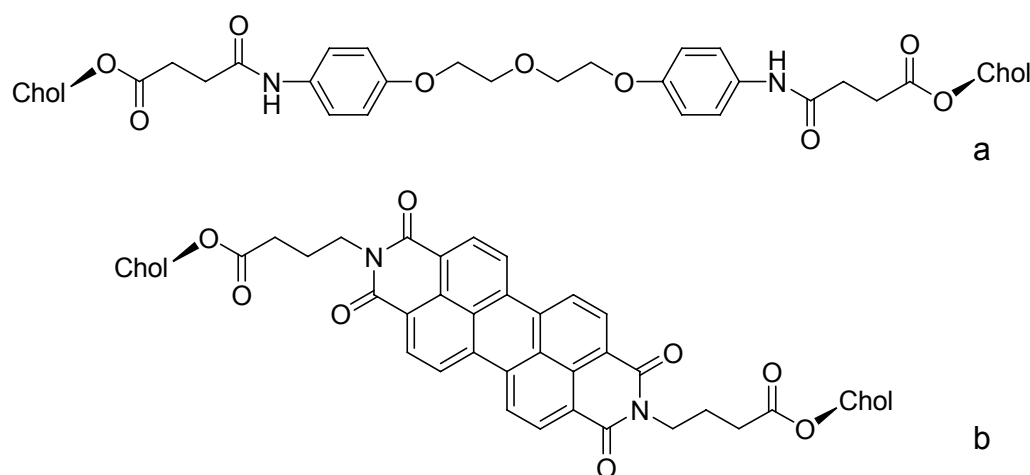
**Abbildung 51:** Uracil-substituiertes ALS-System

Es besteht also die Möglichkeit der Implementierung kleiner aromatischer Ringe, ohne die Gelierfähigkeit zu verlieren, jedoch sind zusätzliche Wechselwirkungen vonnöten, um Gel-Netzwerke auszubilden.

### II.3.3.2.6 (ALS)<sub>2</sub>-Systeme

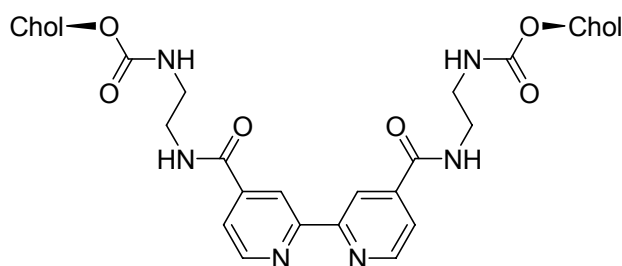
Mit den A(LS)<sub>2</sub>-Systemen zeigt sich eine neue Struktur der Cholesterol-basierten niedermolekularen Gelatoren. Die zentrale aromatische Einheit (A) ist von zwei Cholesterolen flankiert.

Abbildung 52 a zeigt einen niedermolekularen Gelator, welcher in der Lage ist, Aggregate über Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu bilden. Es wird vermutet, dass das Molekül im gelierten Lösungsmittel in einer gefalteten Konformation vorliegt und somit eine lamellare Doppelschicht ausbildet.<sup>161</sup> Shinkai et al.<sup>162</sup> integrierten in einen A(LS)<sub>2</sub> Gelator eine Perylen-Einheit (Abbildung 52 b), welche bereits für sich alleine Selbstaggregation zeigt.



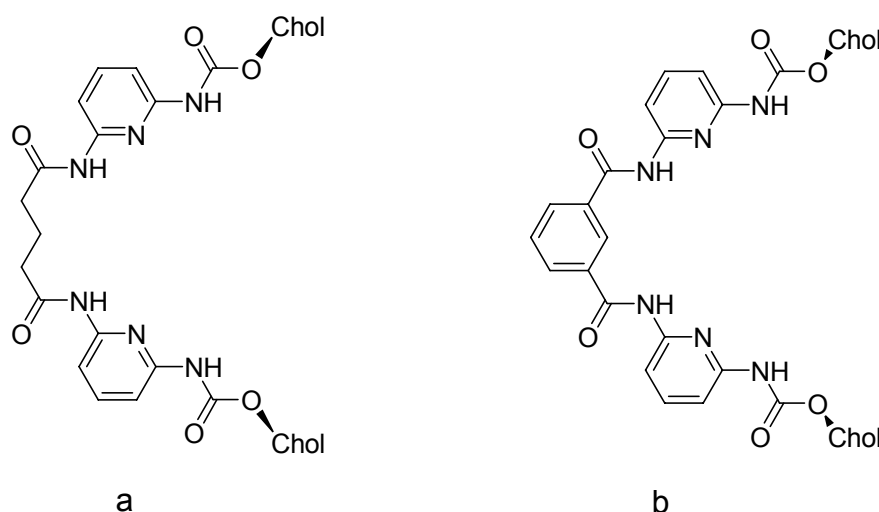
**Abbildung 52:** Beispiele für A(LS)<sub>2</sub> Gelatoren

Das A(LS)<sub>2</sub> System aus Abbildung 53 besitzt als aromatische Einheit ein 2,2'-Bipyridin, welches hervorragend Metalle komplexieren kann. Es wirken sowohl der freie Ligand, wie auch der Kupfer(I)-Komplex, als Gelatoren. In Letzteren ordnen sich die Liganden tetraedisch um das Metallzentrum an.<sup>163</sup> Die entsprechenden Gele zeigen höhere Stabilität und benötigen weniger Gelatormoleküle, um die Gelierung zu bewerkstelligen.



**Abbildung 53:** 2,2'-Bipyridin als aromatische Einheit in A(LS)<sub>2</sub>-Gelatoren

Die Bis-Cholesterol-Derivate aus Abbildung 54a und 54b zeigen Gelatoreigenschaften für organische Lösungsmittel. Aufgrund des Charakters der Moleküle als Rezeptoren lassen sich die Gelatoreigenschaften mittels entsprechenden Wirt-Gast Wechselwirkungen anpassen.<sup>164</sup>

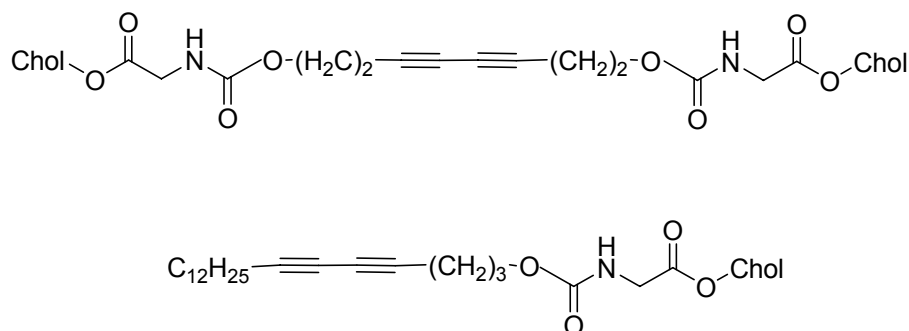


**Abbildung 54:** Bis-Cholesterol-Derivate mit Rezeptoreigenschaften für Wasserstoffbrückenbindungen

### II.3.3.2.7 Polymerisierbare Cholesterol-Gelatoren

Photoreaktive Diacetylen-Gruppen in organischen Molekülen bieten einen Zugang zu polymersierbaren Verbindungen. Abbildung 55 zeigt niedermolekulare Gelatoren, welche über eine Diacetylen-Einheit verbrückt sind. Bei der Gelbildung spielen vor allem die Urethan-Einheiten als Wasserstoffbrückendonoren wie auch -akzeptoren eine entscheidende Rolle zum Aufbau der Aggregate und Netzwerke. Aufgrund der photoreaktiven Diacetylen-Einheit lässt sich durch Bestrahlung der Gele eine Polymerisation durchführen.<sup>165</sup> Es entstehen neuartige polymere Materialien, in denen das

ursprüngliche über nicht-kovalente Wechselwirkungen gebildete Netzwerk als Schablone wirkt.

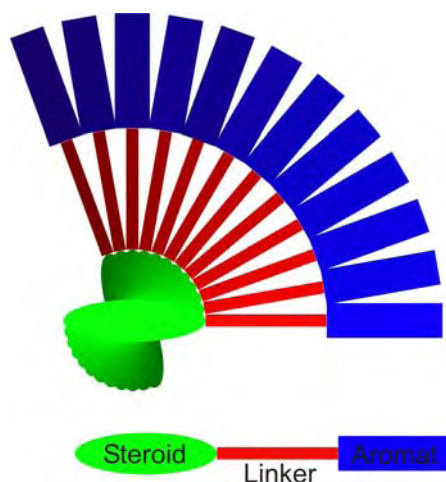


**Abbildung 55:** Polymerisierbare Diacetylen funktionalisierte Cholesterolderivate

### II.3.3.3 Zusammenfassung ALS und A(LS)<sub>2</sub>-Gelatoren

Die Fülle der gezeigten ALS-sowie A(LS)<sub>2</sub>-Gelatoren zeigt die Strukturvielfalt dieser Systeme. Somit ist ein Design der LMMGs, ausgehend von Steroid-Linker-Aromaten-Systemen, oftmals viel versprechend. Jedoch gibt es, viele wichtige zu berücksichtigende Einschränkungen. Zum Beispiel führt zumeist nur die Verwendung des natürlich vorkommenden  $\beta$ -Cholesterols sowie größerer aromatischer Einheiten zum Erfolg. Aufgrund einer Fülle von Untersuchungsmethoden ist es gelungen, ein Modell für die Aggregation der ALS-Moleküle zu entwickeln<sup>131a,148,154c</sup> (Abbildung 56). Hierbei aggregieren die Cholesterol-Einheiten über van-der-Waals-Wechselwirkungen, und es entsteht eine wendeltreppenartige Anordnung. Die aromatischen Einheiten zeigen zur Peripherie und können über  $\pi$ -Wechselwirkungen interagieren (Abbildung 56).



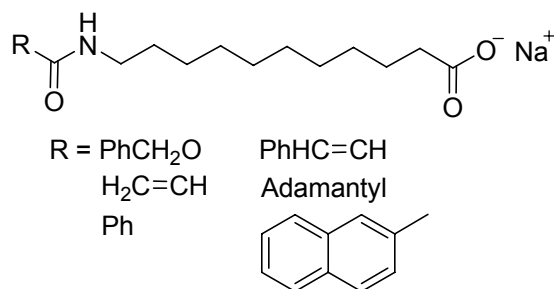


**Abbildung 56:** Aggregationsmodell für Elementarfasern von ALS-Gelatoren

Cholesterol basierte Organogelatoren zeigen große Strukturvielfalt und können oftmals mittels Substitutionsreaktionen relativ unkompliziert dargestellt werden. Weiterhin lassen sich zum Beispiel durch den Einbau von mit Licht adressierbaren Stilben- und Azobenzeneinheiten schaltbare Systeme<sup>152,154</sup> erhalten (II.3.3.2.2 und II.3.3.2.3). Diese molekularen Schalter bilden Gele aus, in welchen durch Bestrahlung zwischen Sol und Gel gewechselt werden kann. Systeme mit Bisacetylen<sup>165</sup> Einheiten (II.3.3.2.7), bieten die Möglichkeit aus ihnen entstandene Gele zu polymerisieren um neuartige Nanonetzwerke zu erhalten. Solche Materialien könnten in Separationstechniken Verwendung finden.

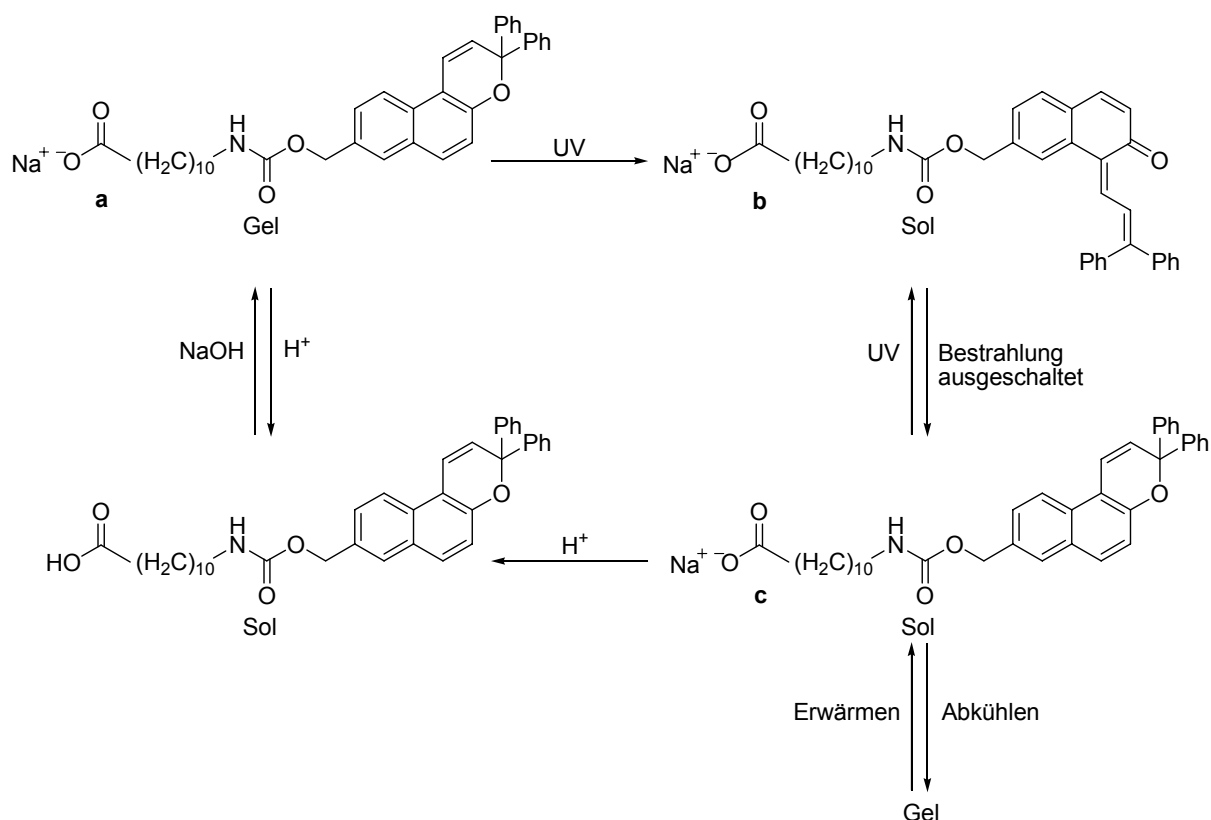
#### II.3.4 Amid-, Urethan-, und Harnstoffderivate als niedermolekulare organische Gelatoren

Derivate der 11-Aminoundecansäure (AUDA) sind in der Lage, in Form ihrer Natrium-Salze polare aprotische Lösungsmittel zu gelieren (Abbildung 57).<sup>166,167</sup> Die supramolekulare Aggregation dieser amphiphilen Moleküle kommt wiederum durch Wasserstoffbrückenbindungen und sehr wahrscheinlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zustande.



**Abbildung 57:** Amidderivate der 11-Aminoundecansäure

Dies führte zu einer Funktionalisierung mit einer photochromatischen Einheit.<sup>168</sup> Abbildung 58 zeigt ein Molekül, welches in Form seines Natriumsalzes (Abbildung 58 a) Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid geliert. Die Bestrahlung entsprechender Gele bei  $\lambda = 366 \text{ nm}$  führt zu einer photoinduzierten Ringöffnung, welche mit einer Färbung der Probe sowie einem Übergang zu einer leicht viskosen Lösung einhergeht (Abbildung 58 b). Nach Beendigung der Einstrahlung verschwindet aufgrund des Ringschlusses die Farbe und es entsteht eine farblose Flüssigkeit (Abbildung 58 c). Durch Erwärmen und Abkühlen lässt sich das Gel zurückbilden. Somit liefert dieses Derivat der 11-Aminoundecansäure einen niedermolekularen organischen Gelator, welcher mit UV-Licht sowie durch pH-Änderung zwischen Sol und Gel geschaltet werden kann (vgl. II.3.3.2.2 und II.3.3.2.3).

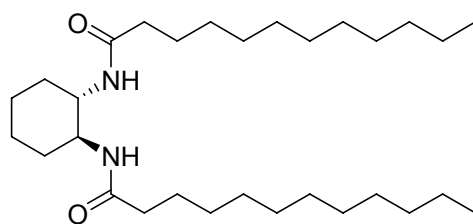


**Abbildung 58:** Ein photo- und pH-schaltbares Derivat der 11-Aminoindecansäure

Durch die photoinduzierte Ringöffnung verliert das System seine Planarität. Dieser erhöhte sterische Anspruch vermindert eine gute Wechselwirkung der Moleküle und vor allem der Ringsysteme. Somit verliert das Gelnetzwerk seine Aggregation und es resultiert eine Lösung.

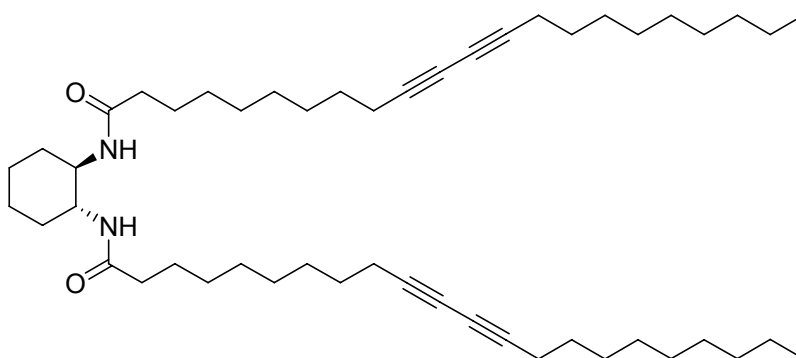
### II.3.5 Aminosubstituierte Cyclohexyl-Derivate

Verschiedene *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-Derivate, stellen LMMGs (low molecular mass gelators) für Lösungsmittel verschiedener Polarität (Alkane, chlorierte Alkane, Alkohole, Ketone, Nitrile) dar (Abbildung 59).<sup>128f,169</sup> FTIR-Untersuchungen sowie „molecular modeling“ deuten auf die Bildung von supramolekularen Bänderstrukturen hin. Diese bilden sich aufgrund der Wasserstoffbrücken zwischen den Amideinheiten. Die chiralen Zentren innerhalb der Moleküle induzieren, wie circular dichroistische Messungen zeigen, eine supramolekulare Chiralität innerhalb der Gelstruktur. Elektronenmikroskopische Bilder zeigen helikale Fasern.



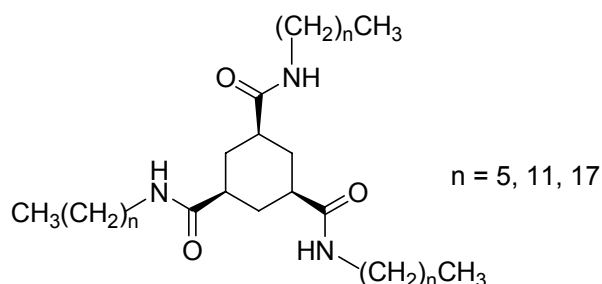
**Abbildung 59:** Derivat eines *trans*-1,2-Diaminocyclohexans

Abbildung 60 zeigt einen weiteren niedermolekularen organischen Gelator mit *trans*-1,2-Diaminocyclohexan als Struktureinheit. Die aliphatischen Alkyleinheiten enthalten Bisacetylen-Funktionalitäten (vgl. II.3.3.2.7), welche bei Bestrahlung eines Gels in Hexan mittels intermolekularer Polymerisation zu einer sehr stabilen kovalent gebundenen (II.3.3.2.7) Netzwerkstruktur reagieren.<sup>170</sup>



**Abbildung 60:** Diin-funktionalisiertes *trans*-1,2-Diaminocyclohexanderivat

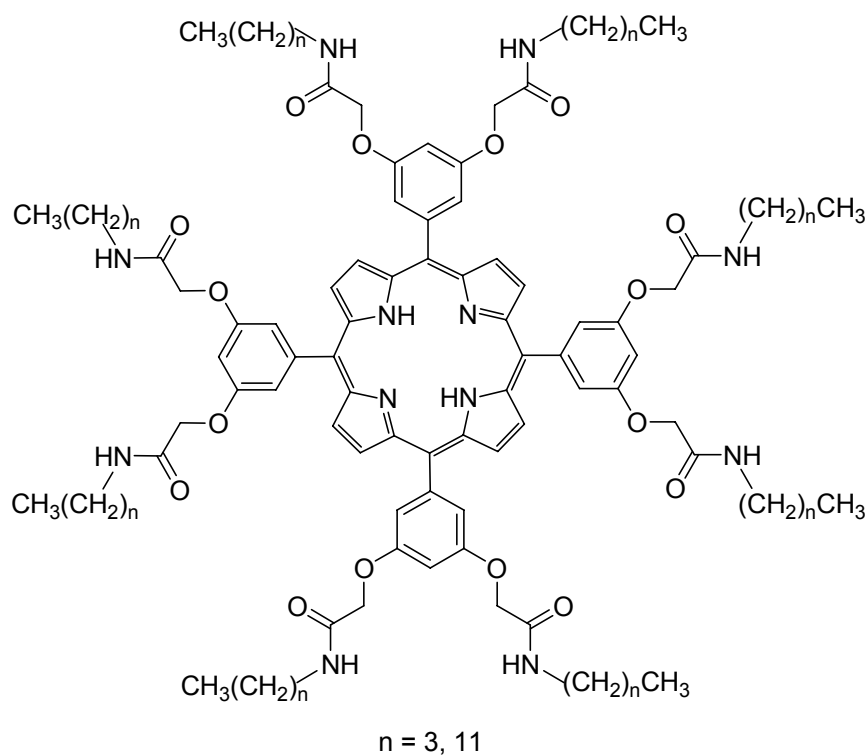
Bestimmte *cis*-1,3,5-Cyclohexantricarbonsäureamide (Abbildung 61) besitzen ausgeprägte Gelierungseigenschaften in organischen Lösungsmitteln.<sup>171</sup> Es findet vermutlich eine unidirektionale Aggregation innerhalb der Gele über Wasserstoffbrückenbindungen statt.



**Abbildung 61:** *cis*-1,3,5-Cyclohexantricarbonsäureamide als niedermolekulare Gelatoren

### II.3.6 Porphyrin-basierte Amidgelatoren

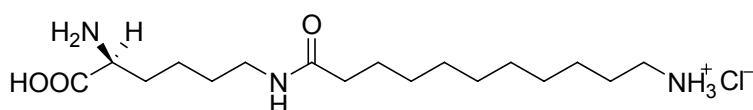
Tetraphenylporphyrin-Derivate, welche acht Amidfunktionen tragen, bilden über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen Netzwerke aus (Abbildung 62).<sup>172</sup> Durch Zugabe von C<sub>60</sub>-Fulleren in Benzen oder Toluol bilden sich weitaus stabilere Gele. Es zeigt sich, dass innerhalb der Netzwerke entsprechendes Fulleren zwischen den Porphyrin-Einheiten zu finden ist (vgl. II.3.3.2.4).<sup>173</sup> Diese Porphyrin-Fulleren-Gele sind für die Entwicklung von Materialien mit Elektronen-Transfer-Eigenschaften von hohem Interesse.



**Abbildung 62:** Tetraphenylporphyrinderivate mit acht Amidfunktionalitäten

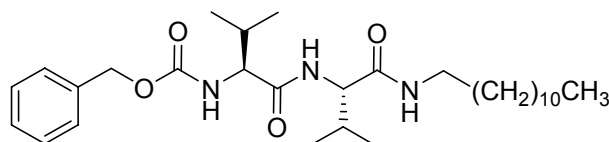
### II.3.7 Niedermolekulare organische Gelatoren mit Aminosäurebausteinen

Aminosäuren stellen auch bei der Synthese von niedermolekularen organischen Gelatoren hervorragende Synthesebausteine dar. Abbildung 63 zeigt als Beispiel eine Substanz, dargestellt aus L-Lysin und  $\omega$ -Aminododekansäure, welche in Wasser Gele bildet.<sup>174</sup>



**Abbildung 63:** Beispiel eines auf L-Lysin basierenden niedermolekularen organischen Gelators

Auch bestimmte Dipeptide können als Bausteine für LMMGs eingesetzt werden. So zeigt zum Beispiel Abbildung 64 ein *N*-Benzyloxycarbonyl-L-Val-L-Val-alkylamid, welches organische Lösungsmittel unterschiedlichster Polarität zu gelieren vermag.<sup>175</sup> Durch Hydrolyse von Titanetraisopropoxid in Anwesenheit eines Gels dieses Alkylamids, dessen Netzwerk als Templat dient, konnte nanoporöses Titanmaterialien erhalten werden.<sup>176</sup>

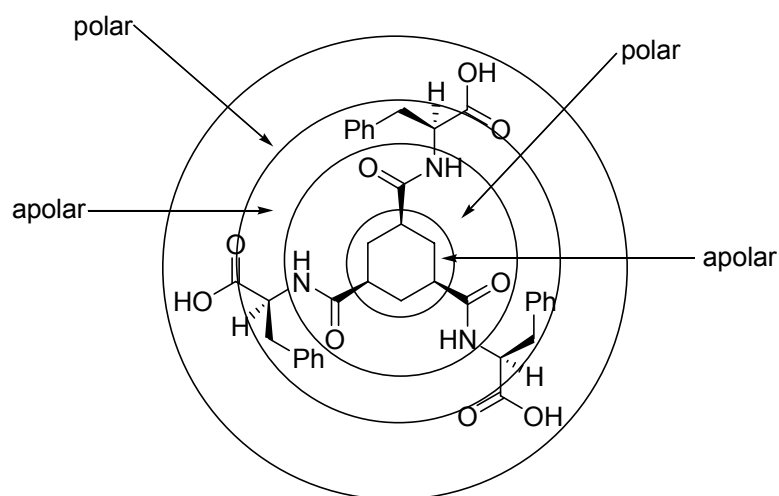


**Abbildung 64:** *N*-Benzyloxycarbonyl-L-Val-L-Val-alkylamid als Beispiel eines Dipeptids als niedermolekularer organischer Gelator

### II.3.8 Modularer Designansatz für Amidgelatoren mit Aminosäurebausteinen

Einige, mit Aminosäuren funktionalisierte Cyclohexan-tricarbonsäure-Derivate, sind in der Lage Gele in Wasser, unterhalb 0.1 Gew.% auszubilden (Abbildung 61).<sup>131b, 177</sup> Durch pH-Änderung lassen sich reversible Gel-Sol-Übergänge beobachten: In Form der Carbonsäure entstehen Gele, während die Bildung der Carboxylate zum Sol führt. Diese Hydrogelatoren zeichnen sich durch ihre Biokompatibilität aus und sind somit für medizinische Anwendungen von

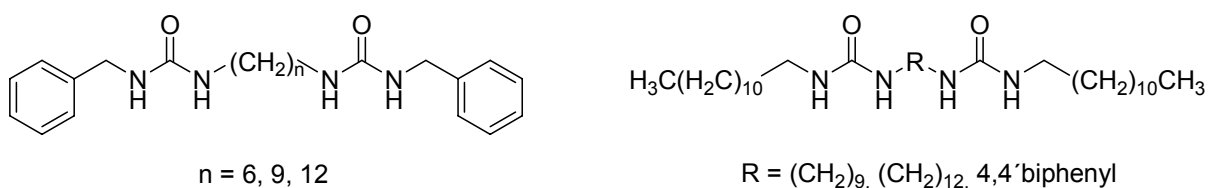
Interesse. Durch Verwendung mehrerer apolarer Aminosäuren konnten zahlreiche Derivate dargestellt werden. Zu beobachten ist, dass sich in der Struktur dieser Verbindungen apolare und polare Gruppen abwechseln. Dies führte zu einem Modell bezüglich eines rationellen Designs entsprechender LMMGs.<sup>131b,177</sup> Apolares Cyclohexan wird mit polaren Amidgruppen flankiert. Im Folgenden findet man lipophile Aminosäuren, während daraufhin wieder polare Gruppen folgen. Mittels dieses geplanten Vorgehens ließen sich weitere Hydrogelatoren darstellen.



**Abbildung 65:** Abbildung eines mit Aminosäuren funktionalisierten LMMG und schematische Darstellung einer rationellen Synthese

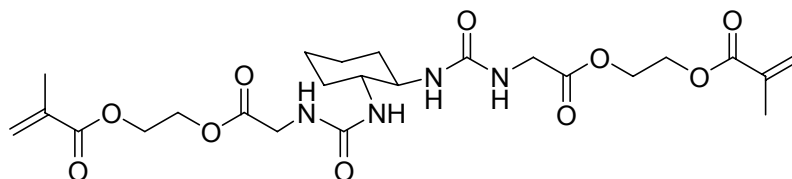
### II.3.9 Bis-Harnstoff-Derivate

Bis-Harnstoff Verbindungen besitzen Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und -Donoren und können somit Aggregation zeigen. Folglich konnten Derivate synthetisiert werden, welche Gelierungseigenschaften aufweisen (Abbildung 66).<sup>178</sup> In STM-Untersuchungen zeigen sich leicht gebogene Bänder. Diese stapeln sich zu mehrlagigen Schichten, um letztendlich die Gelfasern zu bilden.



**Abbildung 66:** Bis-Harnstoffderivate als LMMGs

Ein auf der Bis-Harnstoff-Struktur beruhender niedermolekularer organischer Gelator enthält zwei Ethenyl-Funktionalitäten, welche eine Polymerisierung mittels UV-Licht erlauben (Abbildung 67). Durch Bestrahlung eines Gels in Butylacetat mit einer 200 W Hg Hochdrucklampe wurde eine Photopolymerisierung erreicht. Entsprechend erhielten *J. van Esch et al.*<sup>179</sup> ein hochporöses Material.



**Abbildung 67:** Polymerisierbarer LMMG basierend auf Bis-Urea Struktur

Anhand der vorgestellten Substanzen zeigt sich, dass sich durch Kombination von Amid-, Urethan- und Harnstofffunktionalitäten mit längeren aliphatischen Ketten sowie aromatischen Gruppen eine Reihe von effizienten niedermolekularen organischen Gelatoren synthetisieren lassen. Mittels zum Beispiel polymerisierbaren oder photochromen schaltbaren Einheiten lassen sich funktionale Gele erhalten.

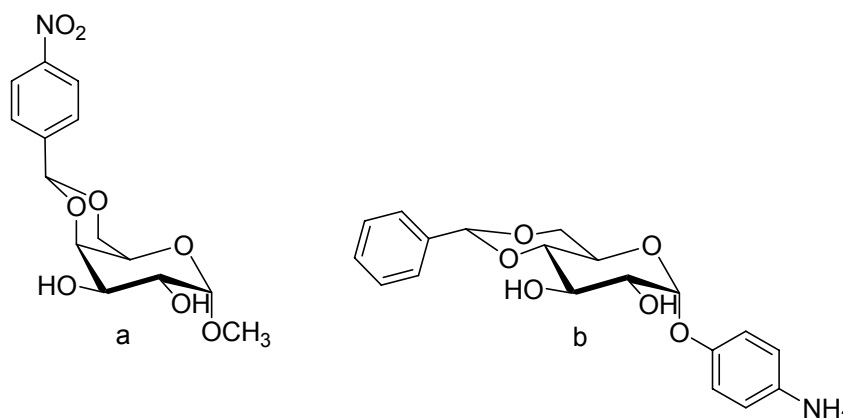
### II.3.10 Niedermolekulare organische Gelatoren auf Kohlenhydratbasis

Die natürlich vorkommenden Kohlenhydrate bieten eine hervorragende Substanzbibliothek für niedermolekulare Gelatoren. In entsprechenden Molekülen bieten die Hydroxyfunktionen die Möglichkeit, über Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden. Aufgrund der definierten Stereochemie der Zucker lassen sich enantiomerenreine Derivate und Folgeprodukte darstellen. Gerade dies bietet die Möglichkeit, systematische Studien zum Einfluss der Stereochemie auf die Gelierungseigenschaften durchzuführen. Hier zeigt sich erneut, dass bereits kleinste Veränderungen am Molekül – wie eine andere Stereochemie oder weniger OH-Gruppen - zu einem Verlust der Gelierfähigkeit führen. Die hohe Verfügbarkeit, Reinheit - auch stereochemisch - und das natürliche Vorkommen sind beträchtliche Vorteile der Kohlenhydrate, speziell für die Synthese. In



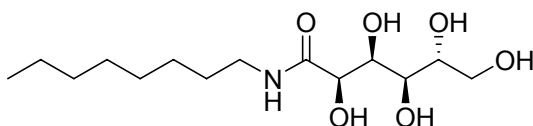
dieser Arbeit wurden mehrere kohlenhydratfunktionalisierte Aminocarbenkomplexe dargestellt und auf ihre Eigenschaften als niedermolekulare metallorganische Gelatoren hin untersucht. Im Folgenden werden einige Beispiele für organische Gelatoren auf Zuckerbasis vorgestellt.

Diverse 4,6-O-Benzyliden-Derivate<sup>180</sup> zeichnen sich durch eine effiziente Gelierung von polaren, wie auch apolaren Lösungsmitteln aus. Stabile Gele werden in äußerst geringen Konzentrationen erhalten (0.03 – 0.05 Gew.%). Abbildung 68 zeigt ein *p*-Nitrobenzylidenderivat des  $\alpha$ -D-Galactopyranosids (a) sowie das *p*-Aminophenyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (b). Die hervorragenden Gelierungseigenschaften beruhen vorwiegend auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.



**Abbildung 68:** Pyranosid-Derivate als niedermolekulare Gelatoren

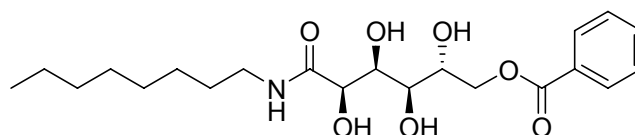
*N*-*n*-Octyl-D-gluconamid (Abbildung 69) bildet Gele in Wasser und 1,2-Xylen.<sup>181</sup> In den meisten Lösungsmitteln ist diese Verbindung jedoch unlöslich. Durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich helikale Aggregate.



**Abbildung 69:** *N*-*n*-Octyl-D-gluconamid

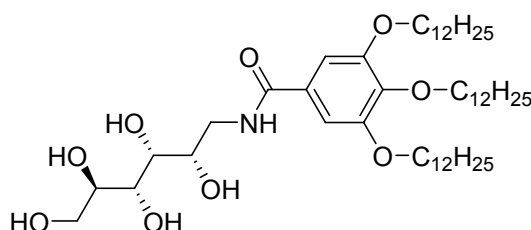
Die Allose-, Altrose und Idose-Derivate führten zu keiner Gelbildung. Des Weiteren unterscheiden sich deutlich die Stabilitäten der Gele. Dies zeigt die eindeutige Abhängigkeit von der Konfiguration der aliphatischen Zuckeranaloge.

Mit dem 6-Benzoat-Derivat (Abbildung 70) erhielten *Nolte et al.*<sup>182</sup> einen niedermolekularen Gelator für eine Vielzahl von Lösungsmitteln. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt sich ein feinmaschiges faseriges Netzwerk.



**Abbildung 70:** N-n-Octyl-D-gluconamid-6-benzoat

Im Vergleich zu obigen verwendeten Kohlenhydratderivaten lassen sich als Amidkomponenten auch 1-Desoxyaminozucker verwenden. Entsprechend konnte ein 1-Desoxyglucamin-Derivat (Abbildung 71) als organischer niedermolekularer Gelator entwickelt werden.<sup>183</sup> In dieser Verbindung ist zum einen die Position der Carbonylgruppe verändert, zum anderen fehlt die Hydroxyfunktion an C1 des Zuckergerüsts.

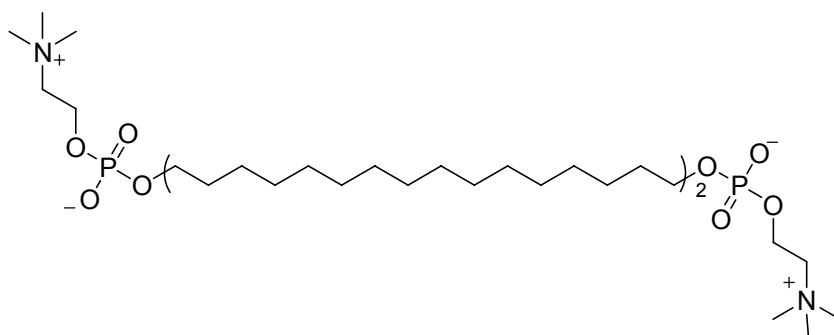


**Abbildung 71:** 3,4,5-Tris(dodecyloxy)-N-(1-desoxygluc-1-yl)benzamid

### II.3.11 Bolaamphiphile als niedermolekulare organische Gelatoren

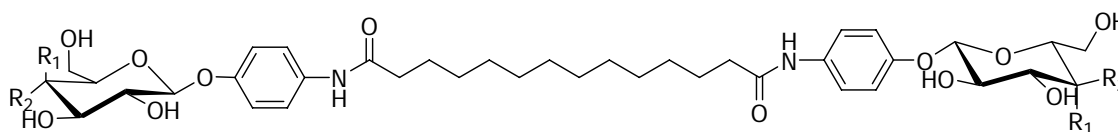
Als Bolaamphiphile werden Moleküle bezeichnet, bei denen zwei polare wasserlösliche Gruppen mit einer unpolaren Kohlenwasserstoffkette verbunden sind. Aus solchen Verbindungen sind die Zellmembrane der Archaeobakterien aufgebaut. Diese Bakterien leben bei hohen Temperaturen in vulkanischen Seen. Aus diesem Grunde müssen die Membranen besonders stabil sein. Bolaamphiphile, welche zwei Phosphocholin-Kopfgruppen tragen (Abbildung 72), die durch eine lange Alkylkette verbunden sind, finden sich in einigen tropischen Pflanzen. Diese Verbindungen bilden mittels Selbstaggregation in Wasser Nanonetzwerke und Gele. Die antimykotische Wirksamkeit wird bereits

seit langem von Ureinwohnern der Stromgebiete des Amazonas und Rio Negros genutzt.<sup>184</sup>



**Abbildung 72:** Beispiel eines Bolaamphiphils mit Phosphocholin-Kopfgruppen

Shinkai et al.<sup>185</sup> synthetisierten ein niedermolekulares Bolaamphiphil mit Kohlenhydratkopfgruppen, welches als niedermolekularer Gelator fungiert (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Bolaamphiphil mit polaren Kohlenhydratkopfgruppen

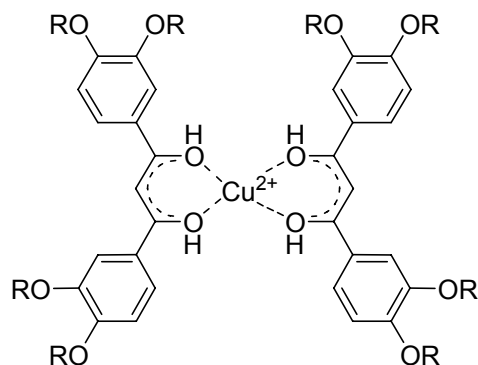
Hier führt erneut das Zusammenspiel zwischen den sehr polaren Kohlenhydrateinheiten und der apolaren Alkylkette zu den Gelierungseigenschaften.

### II.3.12 Niedermolekulare Gelatoren und deren Gele mit Metallkoordination

Gele mit Metallkoordination<sup>186</sup> repräsentieren ein Grenzgebiet zwischen supramolekularer Chemie, Koordinationschemie und Materialwissenschaften. Durch diese Funktionalisierung erhält man vielfältige spektroskopische, magnetische, katalytische sowie Redox Eigenschaften. Bekannt ist, dass Metallkomplexe von Fett- und weiteren Carbonsäuren<sup>165,187</sup> (vgl. II.3.1), Porphyrinen (vgl. II.3.4.)<sup>157,172,173</sup> und Phthalocyaninen<sup>188</sup> zur Gelierung bestimmter Lösungsmittel befähigt sind. Der bereits vorgestellte ALS-Gelator

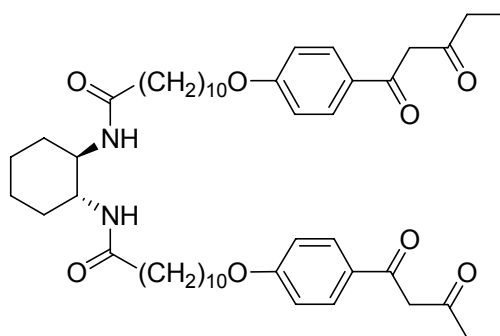
mit einer Kronenethereinheit (vgl. II.3.3.2.3) zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Gelierungseigenschaften von anwesenden Metallionen.

Das Kupfer- $\beta$ -Diketonat (Abbildung 74) stellt einen planaren mononuklearen Chelatkomplex dar, welcher im Stande ist, entsprechende Lösungsmittel zu gelieren. Indem sich die Moleküle mittels  $\pi$ -Wechselwirkungen übereinander stapeln, werden stabförmige Aggregate gebildet.<sup>189</sup>



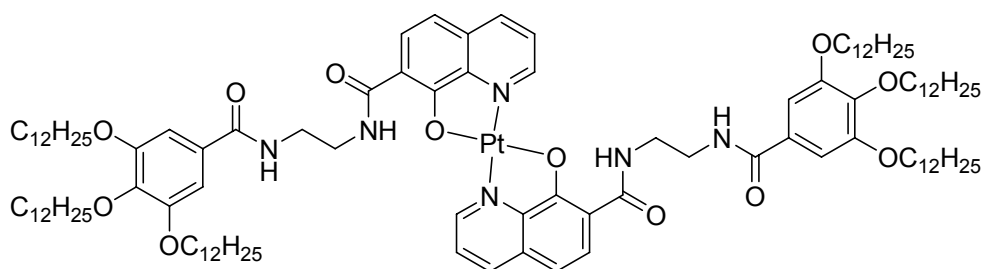
**Abbildung 74:** Kupfer- $\beta$ -Diketonat

Abbildung 75 zeigt einen niedermolekularen Gelator vom Amid-Typ, mit  $\beta$ -Diketonat-Bindungsstellen. Dieser bildet nur in Anwesenheit zweiwertiger Übergangsmetallionen stabile Gele in Methanol.<sup>128h</sup>



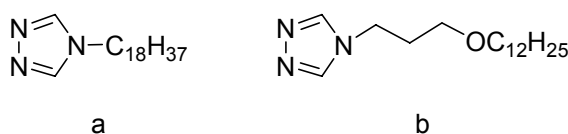
**Abbildung 75:** niedermolekularer Gelator mit  $\beta$ -Diketonat Bindungsstelle in Anwesenheit zweiwertiger Übergangsmetallionen

Der (8-Chinolato)platin(II)-Komplex (Abbildung 76) geliert eine Reihe von Lösungsmitteln bei sehr geringen Konzentrationen. Als Haupttriebkraft wird die starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Metallchelateneinheiten genannt.<sup>190</sup> Solche Metallchelate sind zum Beispiel für Lumineszenz-Technologien, Photovoltaik und Photokatalyse von Interesse.



**Abbildung 76:** (8-Chinolato)-Komplex als niedermolekularer Gelator

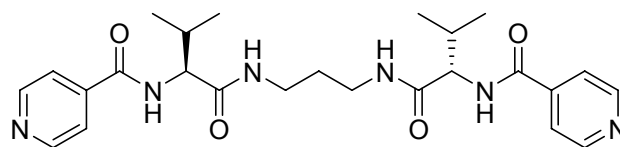
Komplexe mit zweiwertigen Übergangsmetallionen der 1,2,4-Triazol-Derivate aggregieren zu linearen polymeren Strukturen (Abbildung 77), und bilden Organogele aus.<sup>191</sup> Der Cobalt(II)-Komplex der Verbindung b in Chloroform wandelt sich beim Erwärmen in einen oktaedrischen Komplex um. Dieser bildet ein kettenförmiges Koordinationspolymer. Somit tritt erstaunlicherweise erst bei Erwärmung die Gelierung auf.<sup>192</sup> Normalerweise führt ein Aufheizen des Gels zum Sol.



**Abbildung 77:** 1,2,4-Triazol-Derivate

### II.3.13 Palladium-katalysierte Oxidation im gelierten Lösungsmittel

Kürzlich führten *Miravet* und *Escuder*<sup>193</sup> erste katalytische Testreaktionen innerhalb eines organischen Gels durch. Untersucht wurde die Palladium-katalysierte Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd. Ein Gel des in Abbildung 78 gezeigten organischen Gelators in Toluol wird mit einer sehr geringen Menge Palladiumacetat, gelöst in wenig Toluol, überschichtet. Nach der Diffusion des Metalls ins Gel beobachtet man in elektronenmikroskopischen Aufnahmen eindeutig die Inkorporation des Palladiums ins gebildete Gelnetzwerk.

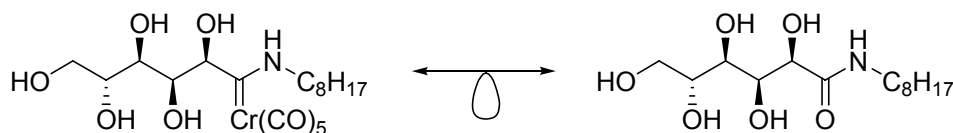


**Abbildung 78:** Niedermolekularer organischer Gelator mit potentiellen Koordinationsstellen

Wahrscheinlich findet die Koordination am Stickstoff der Pyridinsubstituenten des organischen Gelators statt. In entsprechendem Gel konnte Benzylalkohol katalytisch in geringen Ausbeuten oxidiert werden. Somit ist es möglich, Reaktionen innerhalb dieser neuartigen Materialien durchzuführen. Ferner ist die Mobilität der Lösungsmittelmoleküle und Reaktanden innerhalb eines physikalischen Gels ausreichend, um Reaktionen zu ermöglichen. Durch das nachträgliche Zufügen des für die Katalyse benötigten Metalls, lassen sich jedoch im Gel keine definierten metallorganischen Einheiten erhalten. Es kann kein genaues Bild des Reaktionsgeschehens gegeben werden.

## II.4 Niedermolekulare metallorganische Gelatoren

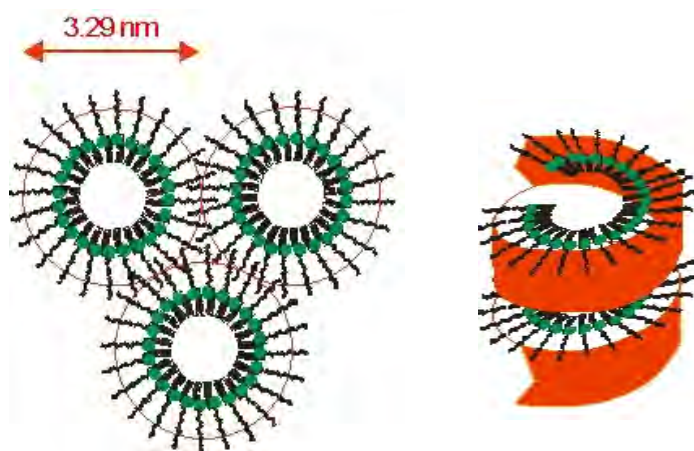
Wie in II.1.3.2.1 erwähnt ist die CO-Einheit einer Carbonylverbindung isolobal zum Pentacarbonylcarbenchrom-Fragment (Abbildung 8). So konnte die Carbonylverbindung im niedermolekularen organischen Gelator *N*-*n*-Octyl-D-gluconamid (Abbildung 69) formal durch ein Pentacarbonylchromfragment „ausgetauscht“ werden (Abbildung 79).<sup>7,10</sup> Obwohl die Verbindungen isolobal sind, ist der sterische Anspruch des Pentacarbonylchrom-Fragmentes erheblich größer und die Polarität des Moleküls wird stark verändert.



**Abbildung 79:** Niedermolekularer metallorganischer Gelator sowie Isolobal-Beziehung zum *N*-*n*-Octyl-D-gluconamid

Trotzdem ist somit gelungen, einen Gelator für Dichlormethan, Chloroform, Toluol und Benzen zu synthetisieren, welcher eine direkte Kohlenstoff-Metall Bindung trägt<sup>7</sup> (Abbildung 79). Mittels SAXS (small angle X-ray scattering), elektronenmikroskopischen und circulardichroistischen Untersuchungen konnte

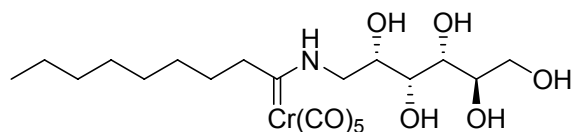
ein Aggregationsmodell entwickelt werden.<sup>10</sup> Man beobachtet Fasern mit einem ungefähren Durchmesser von 200 nm. Diese sind jedoch aus kleineren Einheiten aufgebaut, in welchen die Moleküle in langen Röhren zirkular angeordnet sind, wobei die Hydroxygruppen über Wasserstoffbrückenbindungen ins Innere zeigen. Die Alkylgruppen sind nach außen zum Lösungsmittel gerichtet. Mehrere dieser Elementarzylinder bilden die (ca. 200 nm Durchmesser) Fasern (Abbildung 80). Aus diesen größeren Fasern bildet sich das Netzwerk, in welchem das Lösungsmittel inkorporiert wird.



**Abbildung 80:** Aggregationsmodell für den Pentacarbonyl[(*N-n*-octylamino)-D-glucopentahydroxy-hex-1-yliden]chrom Gelator (siehe Text)

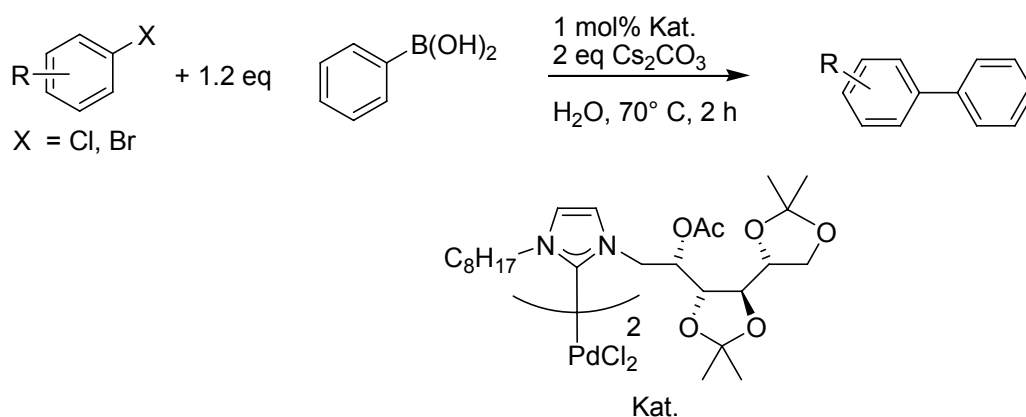
Für weitere Untersuchungen wurden auch die D-Galactose- und D-Mannose-Derivate synthetisiert. Bei Letzterem entstehen jedoch keine Gele in den entsprechenden Lösungsmitteln. Dies lässt sich nur durch die unterschiedliche Konfiguration der D-Mannose erklären. Es zeigt sich erneut, wie die Gelierfähigkeit von kleinsten strukturellen Merkmalen abhängig ist. Im Falle des Glucose- und Galactose-Derivats bedeutet ein formaler Austausch des Chrompentacarbonyl- zum Wolframpentacarbonylfragment keinen Verlust der Gelierfähigkeit.<sup>10</sup> Durch ein verändertes Bindungsmotiv konnte ein weiterer neuartiger niedermolekularer metallorganischer Gelator dargestellt werden (Abbildung 81).<sup>10</sup> Die Struktur ist hierbei invertiert. Die apolare Alkylkette befindet sich direkt am Carbenzentrum. Auf der anderen Seite des Carbenkohlenstoffatoms befindet sich ein sehr polarer Aminosucker (D-Glucamin). Des Weiteren ist an Position eins des Kohlenhydrates die Sauerstofffunktion „ausgeschaltet“. Auch diese Verbindung geliert effizient aromatische wie auch chlorierte Kohlenwasserstoffe. In der vorliegenden Arbeit

wurde diese Verbindung, wie auch weitere Derivate, untersucht und charakterisiert.



**Abbildung 81:** niedermolekularer metallorganischer Gelator mit invertiertem Bindungsmotiv

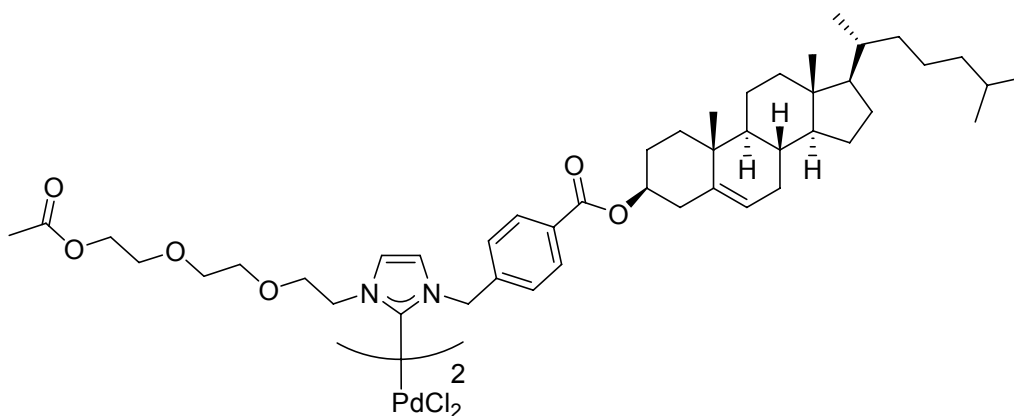
Das Stickstoffatom ist bei den metallorganischen Gelatoren (Abbildung 79 und Abbildung 81) in der Alkylgruppe beziehungsweise im Kohlenhydratteil zu finden. Infolgedessen wurden katalytisch aktive NHC-Komplexe (Abschnitt II.1.2) synthetisiert, die am Stickstoffatom mit einer Alkyleinheit wie auch einem Zucker substituiert sind.<sup>194</sup> Diese konnten erfolgreich in *Suzuki*-Kreuzkupplungen eingesetzt werden, bilden jedoch keine Gele (Abbildung 82)<sup>194</sup>.



**Abbildung 82:** Suzuki-Kreuzkupplung mit amphiphilen NHC-Komplexen

Ausgehend vom Konzept der ALS-Gelatoren (II.3.3.2) wurden verwandte NHC-Komplexe dargestellt (Abbildung 83).<sup>195</sup> Eine Vorstufe besitzt Gelbildungseigenschaften in Methanol. Die NHC-Komplexe selbst zeigen zwar keine Gelierungsfähigkeiten, konnten aber erfolgreich in Katalysereaktionen eingesetzt werden.<sup>195</sup>

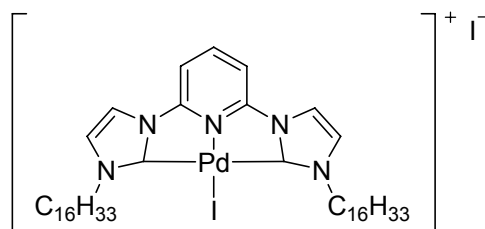




**Abbildung 83:** NHC-Komplex, auf dem Konzept der ALS-Gelatoren basierend

Bei den niedermolekularen metallorganischen Gelatoren und deren Gele handelt es sich um funktionale Verbindungen. Es ist denkbar, dass ähnliche Verbindungen erfolgreich in einer supramolekularen Katalyse innerhalb der Gelstruktur, eingesetzt werden. Des Weiteren sind mannigfaltige spektroskopische, magnetische und Redox Eigenschaften denkbar. Diese neuartigen supramolekularen Materialien bieten eine hervorragende Grundlage für weitergehende Forschung

Eine weitere Klasse niedermolekularer metallorganischer Gelatoren sind Palladium-(CNC)-Biscarben Komplexe<sup>9</sup>. Ausgehend von in der Literatur bekannten Palladium-CNC-Bis(imidazolylden)-Pinzettenkomplexen<sup>196</sup>, welche als Katalysatoren für Kreuzkupplungen fungieren, konnten diese mit längeren Alkylketten funktionalisiert werden (zum Beispiel Abbildung 84). Diese Verbindungsklasse ist in der Lage, eine Reihe organischer Lösungsmittel zu gelieren.

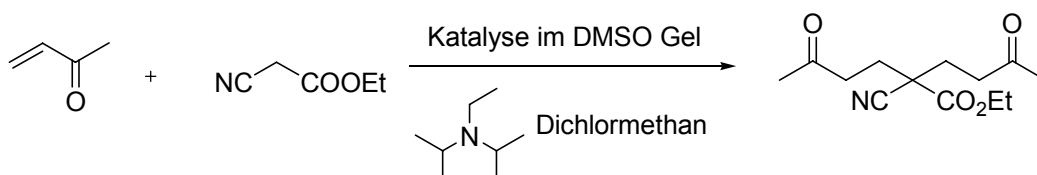


**Abbildung 84:** Palladium-CNC-Bis(imidazolylden)-Pinzettenkomplex mit verlängerten Alkylketten als niedermolekularer metallorganischer Gelator.

Die Aggregation und nachfolgende Gelbildung findet wahrscheinlich mittels  $\pi$ -Stapelung der planaren Komplexe statt. Zusätzlich spielen van-der-Waals- und Pd-Pd-Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle. Es konnten zudem

Hinweise auf die Inkorporation von Lösungsmittelmolekülen mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Aggregate gefunden werden.

Diese Palladium-CNC-Bis(imidazolylden)-Pinzettenkomplexe mit verlängerten Alkylketten wurden in der Gelphase als Katalysatoren für die doppelte Michael-Addition von  $\alpha$ -Cyanessigsäureethylester an Methylvinylketon eingesetzt werden. (Abbildung 85).



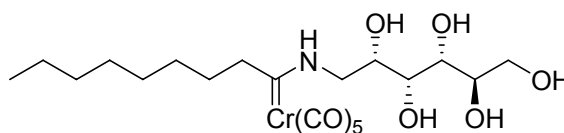
**Abbildung 85:** Im DMSO-Gel katalysierte Michael Addition (Gelator sowie Katalysator siehe vorherige Abbildung)

Im Vergleich zur Durchführung in homogener Lösung zeigte sich eine deutliche Beschleunigung der Reaktion im Gel.<sup>9</sup> Aufgrund der Inkorporation des Katalysators innerhalb des Gels konnte dieser leicht zurückgewonnen werden.

## II.5 Zielsetzung der Arbeit

Vor dem Hintergrund der wenigen Beispiele niedermolekularer metallorganischer Gelatoren soll dieses Forschungsgebiet mit weiteren und neuartigen Verbindungen vergrößert werden, um ein besseres Verständnis für das Phänomen der Aggregation und Gelbildung mittels nicht-kovalenter Wechselwirkung zu erreichen. Hierzu sollen in dieser Arbeit zwei zusammenhängende Themenbereiche ausführlich bearbeitet werden: Der erste Teilbereich befasst sich mit Zucker-modifizierten Aminocarbenkomplexen, deren Aggregationsphänomenen und Gelen. Im zweiten Teil sollen aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu organischen ALS-Gelatoren (II.3.3.2), Cholesterol substituierte Titanocene erforscht werden.

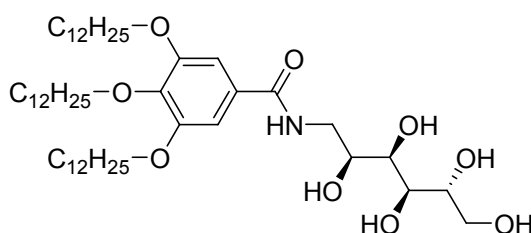
Zuckerfunktionalisierte Aminocarbenkomplexe bilden Gele in chlorierten organischen und aromatischen Lösungsmitteln. Der in der Diplomarbeit dargestellte metallorganische zuckerfunktionalisierte Carbenkomplex Pentacarbonyl{[2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]hexylamino-1-nonyliden}-chrom (Abbildung 86)<sup>197</sup> zeigt entsprechende Gelierungseigenschaften.



**Abbildung 86:** Zucker-funktionalisierter Aminocarbenkomplex als niedermolekularer metallorganischer Gelator

Durch Variation des Zuckerteils dieser Verbindung sollen Rückschlüsse auf die Bedeutung der Hydroxyfunktionen bezüglich der Aggregation und Gelbildung gezogen werden. Entsprechend werden Derivate mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung der OH-Gruppen synthetisiert und untersucht. Neben den somit veränderten Konfigurationen können auch die Kettenlänge sowie die Anzahl der Hydroxyfunktionen der Zucker von Bedeutung sein. Folglich sollen neben aliphatischen Aminohexosen auch aliphatische Aminopentosen eingesetzt werden. Durch den Einbau eines Phenylenspacers in Nachbarschaft zum Carbenkomplexzentrum sollten diese Verbindungen sich wesentlich stabiler gegenüber Zersetzung an Luft zeigen. Auch das in  $\alpha$ -Position acide Proton der aliphatischen Komplexe, welches für Eliminierungsreaktionen verantwortlich ist, lässt sich somit entfernen. Des Weiteren könnte der zusätzliche aromatische Teil in den Molekülen, aufgrund eventueller  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, auch zu einer verbesserten Gelbildung führen.

Zur Kontrolle der Lösungseigenschaften soll der apolare Teil, die Alkylkette, verändert werden. Der von Möller et al.<sup>183</sup> synthetisierte organische Gelator (Abbildung 87) ist aus drei Dodecyleinheiten, einem aromatischen Teil sowie einem aliphatischen Zuckergerüst, welches über ein Carbonsäureamid angeknüpft ist, aufgebaut. Ausgehend vom Isolobalprinzip könnte dieser Gelator mit längeren Alkyleinheiten, mit einem Pentacarbonylchromfragment „versehen werden“.



**Abbildung 87:** 3,4,5-Tris(dodecyloxy)-N-(1-desoxygluc-1-yl)benzamid

Des Weiteren sind gelbildende organische kohlenhydrat-substituierte Bolaamphiphile (**II.3.11**) bekannt. Bei diesen handelt es sich um Amphiphile Moleküle, welche hydrophile Gruppen an beiden Enden einer hydrophoben Einheit tragen. Dementsprechend soll auch hier die Untersuchung metallorganischer mit Aminocarbenkomplexen funktionalisierter Analoga zu neuartigen Verbindungen führen

Im zweiten Teil sollen die Cholesterol-Titanocenkomplexe untersucht werden. Verbindungen dieses Typs können durch die von *Gansäuer* et al. entwickelte modulare Synthese erhalten werden (**II.2**). Diese Moleküle lassen sich mit organischen ALS-Gelatoren (**II.3.3.2**) vergleichen und sollen daher in einer vom SFB 624 („Template“) geförderten Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Gansäuer auf Gelierungseigenschaften und Nanostrukturen untersucht werden. Die Erforschung der nanostrukturierten Gele kann auch hier zu einem Aggregationsmodell führen und Rückschlüsse auf Zusammensetzung und Eigenschaften liefern.

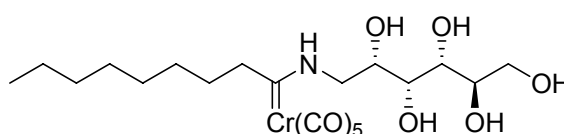
Metallocene lassen sich in vielfältigen Reaktionen als Reagenzien und/oder Katalysatoren (**II.2.1** und **II.2.2**) einsetzen. So könnten auch Reaktionsversuche in Gelen von Metallocenen zum Erfolg führen. Dies soll in dieser Arbeit an einem Titanocenderivat getestet werden.

Durch die Untersuchung der Gele und Ihrer Netzwerke mittels diverser spektroskopischer und analytischer Verfahren soll ein besseres Verständnis der Bildung der supramolekularen Nanostrukturen und der Gele gewonnen werden.

### III Spezieller Teil

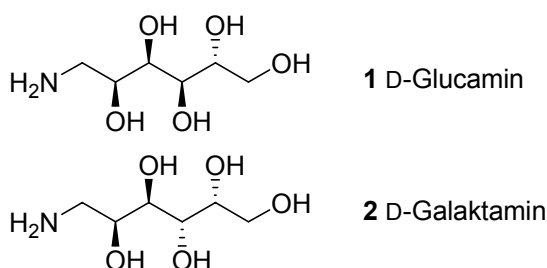
#### III.1 Synthese der 1-Aminodesoxyzucker

Die Darstellung der mit aliphatischen Desoxyaminozuckern funktionalisierten alkylsubstituierten Carbenkomplexe (zum Beispiel Abbildung 88) erfordert zu Beginn eine Synthesestrategie für Desoxyaminokohlenhydrate.



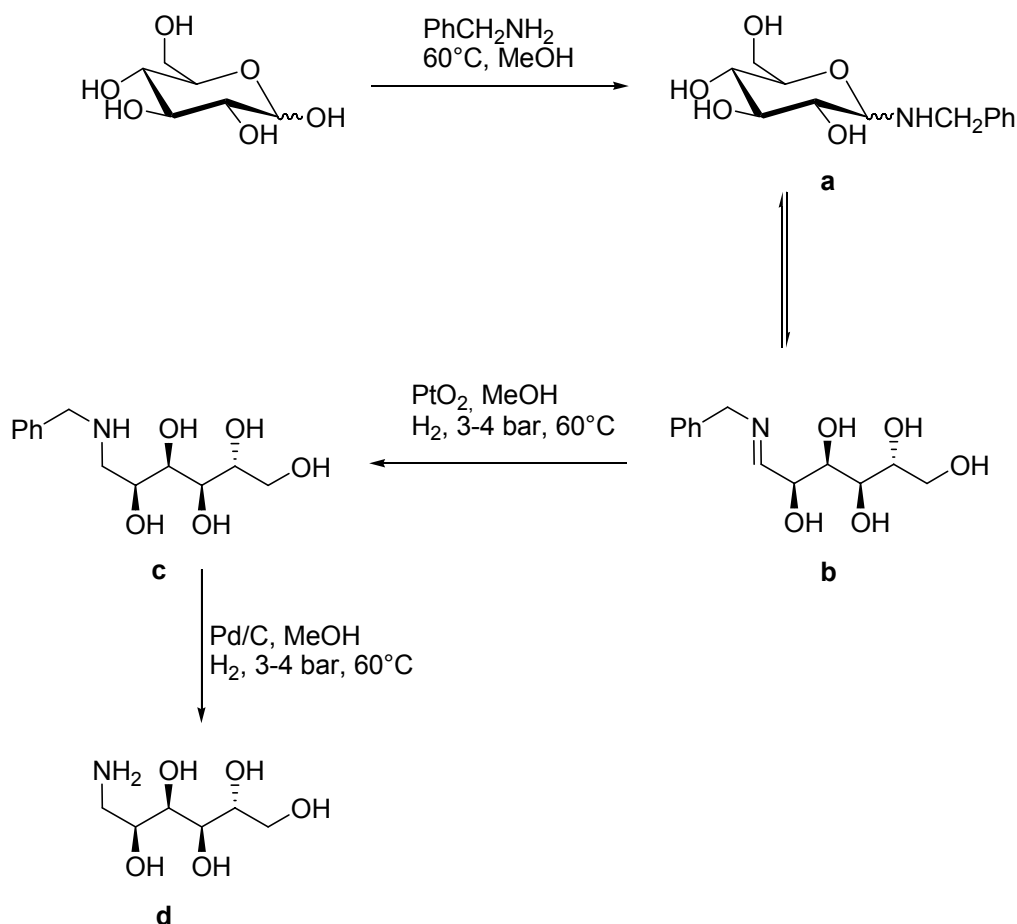
**Abbildung 88:** Desoxyzucker funktionalisierter alkylsubstituierter Aminocarbenkomplex

Es sind verschiedene Möglichkeiten zur reduktiven Aminierung von Pyranosen und deren Derivaten bekannt. Zu nennen sind chemische Reduktionen von Kohlenhydratoximen<sup>198,199</sup> sowie elektrolytische, katalytische und chemische Reduktionen von Glycosylaminen.<sup>198</sup> Meist führen die Reaktionen zu unbefriedigenden Ausbeuten in nicht ausreichender Reinheit.<sup>199,200</sup> Des Weiteren müssen häufig orthogonale Schutzgruppenstrategien verwendet werden. *Kagan, Rebenstorf* und *Heinzelmann*<sup>201</sup> beschreiben eine Synthese zu D-Glucamin **1** sowie D-Galactamin **2** (Abbildung 89).



**Abbildung 89:** Diastereomere aliphatische Desoxyaminozucker

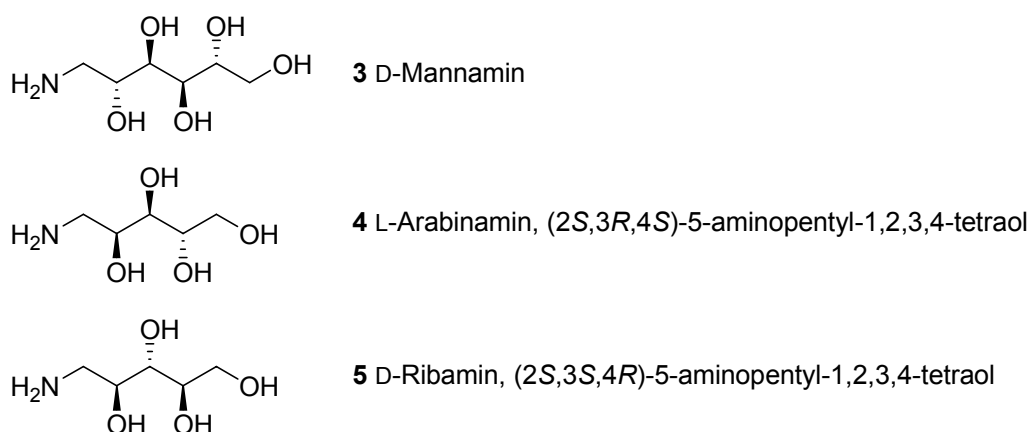
Abbildung 90 zeigt am Beispiel der Darstellung von D-Glucamin diese Strategie.



**Abbildung 90:** D-Glucamin Synthese

Durch Reaktion von Benzylamin mit D-Glucopyranose wird die Aminfunktion eingeführt (a). Die C-1-modifizierte Pyranose (a) steht mit der entsprechenden Iminform (b) im Gleichgewicht. Diese lässt sich zum Amin (c) reduzieren. Aufgrund der Hydroxyfunktionen ist es jedoch nicht möglich, komplexe Metallhydride einzusetzen. Stattdessen verwendet man elementaren Wasserstoff an Platinoxid. Im nächsten Schritt ist die Abspaltung der Benzylgruppe durch Hydrierung, unter Zusatz von Palladium auf Aktivkohle, möglich (d). Das entstehende Toluol lässt sich unter vermindertem Druck leicht entfernen. Ein klarer Vorteil dieser relativ kurzen Route liegt im Verzicht von Hydroxy-Schutzgruppen und der Möglichkeit, diese Strategie auf weitere kommerziell erhältliche Zucker anzuwenden. Ein Nachteil liegt jedoch im teilweise mehrfachen Umkristallisieren der Produkte zur Aufreinigung sowie der Verwendung von teuren Edelmetallen. Analog dieser Methode, mittels veränderten Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur und Zeit), konnten in

guten Ausbeuten, neben **1** und **2** auch D-Mannamin **3** sowie die in der Literatur nicht bekannten Verbindungen (2*S*,3*R*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) **4** und (2*R*,3*S*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) **5** synthetisiert werden (Abbildungen 89, 90, 91). Somit zeigt sich, dass analog dieser Methode weitere 1-Amino-1-desoxyzucker darstellbar sind.

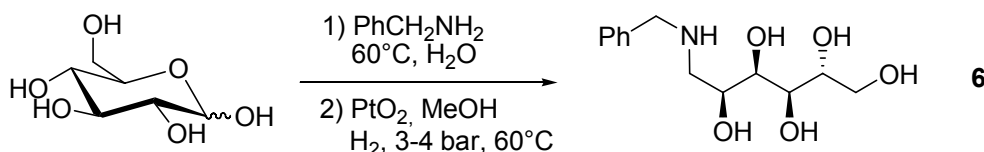


**Abbildung 91:** weitere Desoxyaminohexose sowie Desoxyfuranosen

### III.1.1 Synthese von D-Glucamin **1**

#### III.1.1.1 Darstellung des *N*-Benzyl-Derivats **6**

Im ersten Schritt der Synthese von D-Glucamin wird mittels Substitutionsreaktion das N-Atom eingefügt und im Folgenden zum aliphatischen Amin hydriert.



**Abbildung 92:** Darstellung von *N*-Benzyl-D-glucamin **6**

##### III.1.1.1.1 Präparative Ergebnisse

Zur Einführung des Stickstoffatoms wird am anomeren C-Atom der D-Glucopyranose die Hydroxygruppe gegen Benzylamin, bei 60°C in Wasser, substituiert. Aufgrund der Reaktivität des C-1-Atoms findet die Reaktion

regioselektiv statt. Ohne weitere Aufarbeitung wird die Verbindung der folgenden Hydrierung, in Methanol mit Platinoxid, zugeführt. Die aminofunktionalisierte Pyranose steht mit der Iminform im Gleichgewicht und lässt sich reduzieren. Es wird bei 3-4 bar und 50-60°C über 25 Stunden hydriert. Beim Abkühlen fällt das Produkt nicht wie erwartet<sup>201</sup> aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels und mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man einen weißen Feststoff. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf über 24 Stunden lässt sich, im Vergleich zur Literatur,<sup>201</sup> ein höherer Umsatz erreichen.

#### III.1.1.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR zeigt das Multiplett bei 7.47 ppm, mit einem Integral von fünf Protonen, eindeutig das Signal eines monosubstituierten Aromaten. Das Integral eines weiteren, recht breiten Multipletts von 4.07-3.60 ppm, weist acht Protonen auf. Diese lassen sich dem Zuckergerüst, sowie den benzylständigen H-Atomen zuordnen. Die beiden Resonanzen bei 2.84 ppm und 2.59 ppm mit typischem Kopplungsmuster, können eindeutig den diastereotopen Wasserstoffatomen der zum Stickstoff benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Zum Lösen der Probe, sowie zur Messung, wurde aufgrund des sehr polaren Aminosuckers **6** deuteriertes Wasser verwendet. Somit fand ein H-D-Austausch statt und die NH- wie auch die OH- Signale sind nicht zu detektieren. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt im Aromatenbereich vier Signale, von denen eines auf ein quartäres Kohlenstoffatom deutet. Somit ist der Phenylring zugeordnet. Die Tieffeldverschiebung der Resonanzen weiterer sechs Kohlenstoffatome kann dem Zuckergerüst zugeordnet werden, wobei das C-Atom, welches dem Stickstoffatom benachbart ist, weniger stark entschirmt wird (54.99 ppm). Das benzylständige C-Atom zeigt bei 52.43 ppm sein Signal. Die Verbindung ist sehr polar und wurde somit in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und vermessen. Zur Kalibrierung der erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden wenige Mikroliter deuteriertes Aceton hinzugefügt.

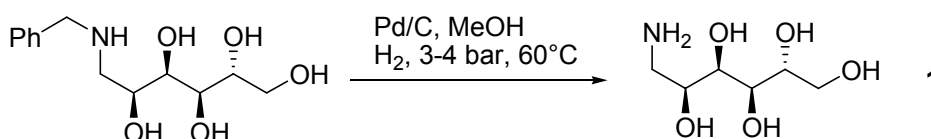
Ein Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum bestätigt die erfolgreiche Darstellung der Verbindung. Zu erkennen sind der Molekülpeak  $[\text{M} + \text{H}]^+$  sowie



einige Zerfallsprodukte, die entsprechenden Fragmenten zugeordnet werden können.

### III.1.1.2 Darstellung von D-Glucamin **1**

Zur Darstellung von D-Glucamin **1** ist als letzter Schritt die Abspaltung der Benzyl-Funktionalität vonnöten.



**Abbildung 93:** Abspaltung der Benzyl-Funktionalität

#### III.1.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Mittels Hydrierung bei 3-4 bar und 50-60 °C in Methanol unter Anwesenheit von Palladium auf Aktivkohle lässt sich Toluol abspalten und das gewünschte Produkt als weißer Feststoff erhalten. Verglichen mit der Literatur<sup>201</sup>, wurde in dieser Arbeit jedoch eine wesentlich längere Reaktionszeit gewählt. Dies führte zu höheren Ausbeuten und weniger Umkristallisationsschritten. Die Abspaltung der Benzyl-Funktionalität unter diesen Bedingungen erweist sich oft als recht langsam.<sup>202</sup>

Die *N*-Benzylgruppe zeigt einen entscheidenden Vorteil. Nach ihrer Abspaltung entsteht das aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernbare Toluol. Literaturbekannt sind einige weitere Methoden zur *N*-Benzyl-Spaltung.<sup>203</sup> Die Durchführung dieser wurde jedoch aufgrund des präparativen Aufwandes beziehungsweise ihrer Unverträglichkeit mit den Hydroxyfunktionalitäten nicht in Betracht gezogen.

#### III.1.1.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum lässt sich die erfolgreiche Toluol-Abspaltung eindeutig nachvollziehen. Bei tiefem Feld lässt sich kein Signal des Aromaten mehr erkennen. Die Integration des Multipletts (3.72-3.44 ppm) liefert die sechs

Protonen des Zuckergerüsts. Die benzylständigen H-Atome fehlen somit im  $^1\text{H}$ -NMR. Die diastereotopen Protonen der zum N-Atom benachbarten Methylengruppe zeigen ihre Resonanzen mit typischen Kopplungsmuster, bei 2.67 ppm und 2.52 ppm.

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigen sich keine Signale im Aromatenbereich. Weiterhin fehlt die Resonanz des Benzyl-C-Atoms. Die tieffeldverschobenen Signale sind dem Zuckergerüst zuzuordnen.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak  $[\text{M} + \text{H}]^+$  der Verbindung sowie ein Fragmentierungsmuster, welches auf den Zerfall des Aminozuckers weist.

Die prozentuale Verteilung der Atome der Verbindung **1** wird durch eine Elementaranalyse bestätigt.

### III.1.2 Synthese von D-Galactamin **2**

#### III.1.2.1 Darstellung des *N*-Benzyl-Derivats **7**

Entsprechend III.1.1.1 wird die Amino-funktionalisierte D-Galactopyranose synthetisiert und reduziert.

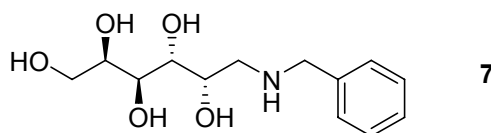


Abbildung 94: *N*-Benzyl-D-galactamin **7**

##### III.1.2.1.1 Präparative Ergebnisse

Aufgrund einer anderen Konfiguration als *N*-Benzyl-D-glucamin **6** besitzt das Produkt eine leicht veränderte Löslichkeit, so dass zur Aufreinigung mehrfach aus dem polareren Methanol umkristallisiert wird.

##### III.1.2.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Das  $^1\text{H}$ -NMR zeigt eindeutig ein Signal bei 7.27 ppm, dessen Integration auf fünf H-Atome deutet. Somit ist die Phenyleinheit zugeordnet. Ein breites

Multiplett von 4.46-3.44 ppm repräsentiert die benzylständigen sowie die Wasserstoffatome des Kohlenhydratgerüsts. Die diastereotopen Protonen an C1 des aliphatischen Aminocarbohydratderivats treten bei 2.64 beziehungsweise 2.61 ppm, mit einem charakteristischen Kopplungsmuster, in Resonanz.

Die Benzyl-Funktionalität lässt sich auch eindeutig im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum erkennen: Neben dem benzylständigen C-Atom (52.60 ppm) sind im Aromatenbereich vier Resonanzsignale zu finden, wobei eines (140.89 ppm) auf das quartäre Kohlenstoffatom hindeutet. Bei chemischen Verschiebungen um 70 ppm treten die C2-, C3-, C4-, C5 und C6-Atome des Zuckergerüsts in Resonanz. Das zum N-Atom benachbarte Kohlenstoffatom des aliphatischen Kohlenhydratderivats wird weniger stark entschirmt und zeigt ein Signal bei 53.30 ppm.

Das ESI-Massenspektrum (positive Mode) zeigt das Dimer sowie das Monomer plus eines Natriumions. Das intensivste Signal ist der Molekülpeak plus eines Protons.

Die Hochauflösung des  $[\text{M} + \text{H}]^+$  Peaks ( $m/z = 272.1479$ ) korreliert mit der berechneten Masse des entsprechenden Moleküls.

### III.1.2.2 Darstellung von D-Galactamin **2**

Die Hydrierung von *N*-Benzyl-D-galactamin **7** an Palladium auf Aktivkohle liefert das gewünschte D-Galactamin.

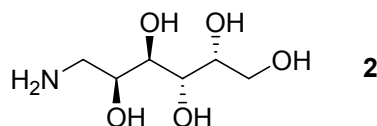


Abbildung 95: D-Galactamin **2**

#### III.1.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Abspaltung von Toluol aus *N*-Benzyl-D-galactamin **7** lässt sich analog der Darstellung des D-Glucamins **1** (III.1.1.2) durchführen. Zur Aufreinigung wird jedoch aus Methanol umkristallisiert.

### III.1.2.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Aufgrund fehlender Resonanzen im Aromatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums erweist sich die Abspaltung von Toluol als erfolgreich. Die Signale im Bereich zwischen 3.39 ppm und 3.75 ppm sowie deren Integration können eindeutig den entschirmten Protonen des Aminoszuckers zugeordnet werden. Die diastereotopen Protonen an C1 treten bei 2.61 ppm und 2.55 ppm in Resonanz und weisen ein typisches Kopplungsmuster auf.

Die C-Atome des D-Galactamins zeigen im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum, wie erwartet, vor allem im Bereich um 70 ppm ihre Signale. Das zum Stickstoffatom benachbarte C-Atom tritt bei 45.11 ppm in Resonanz.

Das EI-Massenspektrum bestätigt die mit dem Auftreten des Molekülpeaks  $[\text{M} + \text{H}]^+$  die erfolgreiche Darstellung des Aminoszuckers. Weitere Zerfallsprodukte im Massenspektrum lassen sich der Fragmentierung der Verbindung zuordnen. Die Elementaranalyse der Verbindung **2** bestätigt die Anzahl der C-, H-, und N-Atome.

### III.1.3 Synthese von D-Mannamin **3**

#### III.1.3.1 Darstellung von *N*-Benzyl-Derivats **8**

Bei der Darstellung von D-Mannamin wird zuerst Benzylamin eingeführt und nachfolgend durch Hydrierung das aliphatische Zuckerderivat erhalten.

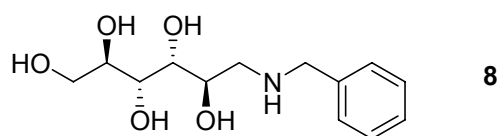


Abbildung 96: *N*-Benzyl-D-mannamin **8**

#### III.1.3.1.1 Präparative Ergebnisse

*N*-Benzyl-D-mannamin **8** ließ sich am besten analog der *N*-Benzyl-D-galactamin Darstellung (III.1.2.1) bewerkstelligen.

### III.1.3.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Entsprechend der *N*-Benzyl-substituierten Aminosucker D-Galactamin **2** und D-Glucamin **1** zeigen sich im  $^1\text{H}$ -NMR vergleichbare Signale. Das Multiplett bei 7.24 ppm ist dem monosubstituierten Aromaten zuzuordnen. Entsprechende Resonanzen zwischen 3.77 und 3.47 ppm stammen von den acht Protonen des Zuckergerüsts sowie dem H-Atom der  $\text{CH}_2$ -Benzylgruppe. Die diastereotopen H-Atome an C1 treten bei 2.82 ppm und 2.56 ppm mit einem typischen Kopplungsmuster in Resonanz.

Vier Signale im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR, von denen eines auf ein quartäres C-Atom deutet, zeigen einen monosubstituierten Aromaten. Die entschirmten Kohlenstoffatome des Aminosuckergerüsts treten im Bereich um 70 ppm, das C1-Atom bei 51.45 ppm in Resonanz. Das Signal des Benzyl-C-ständigen Atoms liegt bei 53.01 ppm.

Das Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak  $[\text{M} + \text{H}]^+$  sowie die Abspaltung entsprechender Fragmente.

### III.1.3.2 Darstellung von D-Mannamin **3**

Der aliphatische Aminodesoxyzucker D-Mannamin ist durch Hydrierung von *N*-Benzyl-D-mannamin **8** zu erhalten.

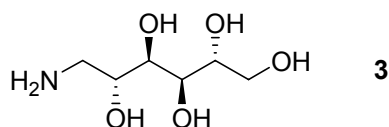


Abbildung 97: D-Mannamin **3**

#### III.1.3.2.1 Präparative Ergebnisse

Die *N*-Benzyl-Abspaltung lässt sich analog der Darstellung des D-Glucamins **1** (III.1.1.2) durchführen. Man erhält jedoch eine gelbliche viskose Flüssigkeit. Durch Zugabe von Dichlormethan bildet sich ein weiß gelbes Präzipitat.

### III.1.3.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Analog der beschriebenen aliphatischen Aminohexylpentole weist das  $^1\text{H}$ -NMR, aufgrund fehlender Signale im Aromatenbereich, auf die erfolgreiche Abspaltung der Benzyl-Funktionalität hin. Das entstandene D-Mannamin wurde in deuteriertem Dimethylsulfoxid gelöst und vermessen. Es fand somit kein H-D-Austausch der NH- beziehungsweise OH-Funktionalitäten statt. Folglich ergeben sich aus der Integration des Multipletts von 4.03-3.33 ppm 13 Protonen. Das Kopplungsmuster der Signale bei 2.75 ppm und 2.55 ppm zeigt eindeutig die diastereotopen Protonen an C1.

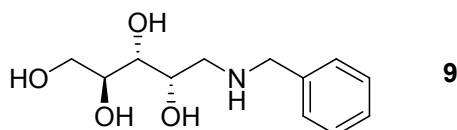
Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt sich kein Hinweis auf Signale im Aromatenbereich. Die sechs entschirmten Kohlenstoffatome lassen sich den entsprechenden Resonanzen um 70 ppm sowie bei 45.04 ppm zuordnen.

Das ESI Massenspektrum zeigt im positive Mode den Molekülpeak  $[\text{M} + \text{H}]^+$  und die Abspaltung zweier Hydroxygruppen.

### III.1.4 Synthese von (2*S*,3*R*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) **4**

#### III.1.4.1 Darstellung des *N*-Benzyl-Derivats **9**

Ein weiterer kommerziell gut erhältlicher Zucker ist L-Arabinose. Eine zu **III.1.2.1** analoge Reaktion liefert aus dieser (2*S*,3*R*,4*S*)-*N*-Benzyl-5-aminopentyl-1,2,3,4-tetraol in sehr guter Ausbeute.



**Abbildung 98:** (2*S*,3*R*,4*S*)-*N*-Benzyl-5-aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (*N*-Benzyl-L-arabinamin) **9**

### III.1.4.1.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktion erfolgt analog der in **III.1.2.1** beschriebenen Methode. Man erhält jedoch nach dem Entfernen des Lösungsmittels eine farblose hochviskose Flüssigkeit. Durch Zugabe von wenig Dichlormethan, leichtes Erwärmen und Abkühlen präzipitiert die Verbindung. Nach Entfernen des Dichlormethans erhält man gemäß NMR ein reines Produkt. Weitere Umkristallisationen entfallen. Die Reduktion der *N*-Benzyl-L-Arabinose beziehungsweise des entsprechenden Imins verläuft in guten Ausbeuten. Zur Erklärung ist hier die gute Löslichkeit von L-Arabinose und des *N*-Benzyl-Derivats in Methanol zu nennen. Entscheidender ist jedoch die geringere Stabilität der Acetalform der Arabinose im Vergleich zur D-Glucose. Im Gleichgewicht befindet sich mehr der zu reduzierenden Iminform. Dementsprechend lassen sich mithilfe dieser Reaktionssequenz auch aliphatische Aminodesoxypentosen darstellen.

### III.1.4.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

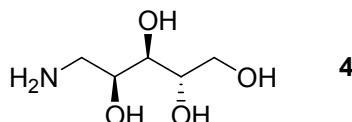
Das Multiplett bei 7.58 ppm, bei welchem die Integration fünf Protonen ergibt, ist eindeutig dem monosubstituierten Aromaten zuzuordnen. Die Signale zwischen 4.16 ppm und 3.46 ppm zeigen sowohl die benzylständigen, wie auch die Wasserstoffatome des Zuckergerüsts. Die diastereotopen H-Atome, der zur Aminofunktion benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe treten bei 2.93 ppm und 2.85 ppm mit einem Dublett von Dubletts in Resonanz.

Vier Kohlenstoffsignale des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums im Aromatenbereich lassen sich dem monosubstituierten Aromaten zuordnen. Die entschirmten Kohlenstoffatome des Zuckergerüsts treten um 70 ppm in Resonanz. Das Signal des Benzylkohlenstoffatoms liegt bei 52.19 ppm.

Das Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak [M + H]<sup>+</sup>. Unter anderem ist auch die Abspaltung eines Teiles des Zuckers sowie des Phenylrings zu erkennen.

### III.1.4.2 Darstellung von (2*S*,3*R*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) **4**

Zur Darstellung von L-Arabinamin wird nun mittels Hydrierung an Pd/C aus *N*-Benzyl-L-arabinamin **9** Toluol abgespalten.



**Abbildung 99:** (2*S*,3*R*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) **4**

#### III.1.4.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Entfernung der Benzylgruppe mittels Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle, verläuft in Methanol bei 3-4 bar und 50-60°C. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man eine gelbliche Flüssigkeit. Unter Zugabe von wenig Dichlormethan, lösen und Abkühlen, erhält man einen NMR reinen weißen Feststoff ohne weiteres Umkristallisieren.

#### III.1.4.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 3.72 ppm eine Aufspaltung in Dubletts von Dubletts. Dieses Signal kann einem diastereotopen Atom an C5 des Zuckergerüsts zugeordnet werden. Die entsprechend zweite Resonanz, des anderen Protons findet sich bei 3.51 ppm. Die Wasserstoffatome an C4 und C2 zeigen ein Multiplett bei 3.58 ppm. Bei 3.40 ppm findet sich ein weiteres Dublett von Dubletts, welches das H-Atom an C3 repräsentiert. Das Signal bei 2.74 ppm lässt sich den diastereotopen Protonen an C1 zuordnen.

Das entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist fünf Resonanzen auf, die den Kohlenstoffatomen des aliphatischen Aminozuckers entsprechen. Das zur Aminofunktion benachbarte C-Atom ist am wenigsten entschirmt (45.09 ppm).

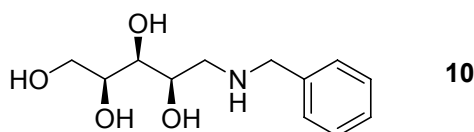
Das ESI Massenspektrum im positive Mode zeigt unter anderem den Molekülionpeak mit einem Natriumion, wie auch zuzüglich eines Protons.



### III.1.5 Synthese von (2*R*,3*S*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) **5**

#### III.1.5.1 Darstellung des *N*-Benzyl-Derivats **10**

D-Ribose ließ sich analog der L-Arabinose (**III.1.4.1**) an der C-1 Position aminieren und reduzieren, um somit *N*-Benzyl-D-Ribamin zu erhalten.



**Abbildung 100:** (2*R*,3*S*,4*S*)-*N*-Benzyl-5-aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (*N*-Benzyl-D-Ribamin) **10**

##### III.1.5.1.1 Präparative Ergebnisse:

Entsprechend der in **III.1.4.1** beschriebenen Methode ist das *N*-Benzyl-Derivat darstellbar. Nach der Reaktion lässt sich durch Zugabe von Dichlormethan ein weißes NMR reines Präzipitat erhalten. Durch die geringere Stabilität der *N,O*-Acetalform der *N*-Benzyl-D-ribose befindet sich im Gleichgewicht ein höherer Anteil der offenkettigen Form. Diese wird in Form des Imins reduziert.

##### III.1.5.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt die erfolgreiche Reaktion mit Benzylamin sowie die anschließende Reduktion, anhand des Signals bei 7.41 ppm (fünf H-Atome). Dieses Multiplett lässt sich dem monosubstituierten Aromaten zuordnen. Die Wasserstoffatome in Benzylstellung sowie fünf der Protonen des Zuckergerüsts zeigen Resonanzen im breiten Multiplett von 4.03 ppm-3.48 ppm. Die diastereotopen H-Atome an C1 zeigen jeweils ein Dublett von Dubletts bei 2.84 ppm und 2.72 ppm.

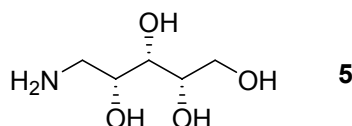
Vier Signale im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums sind dem Phenylsubstituenten zuzuordnen. Das benzylständige C-Atom tritt bei 53.84

ppm in Resonanz. Weitere fünf Signale stammen vom Kohlenstoffgerüst des aliphatischen Amino­zuckers.

Im Fast-Atom-Bombardment-Masenspektrum lässt sich der Molekülpeak  $[M + H]^+$  eindeutig identifizieren. Unter anderem findet auch die Abspaltung der Phenylfunktionalität statt.

### III.1.5.2 Darstellung von (2*R*,3*S*,4*S*)-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) **5**

Das aliphatische Amino-Pentose-Derivat D-Ribamin wird durch die Abspaltung der Benzyl-Funktionalität aus *N*-Benzyl-D-ribamin **12** erhalten.



**Abbildung 101:** (2*R*,3*S*,4*S*)-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) **5**

#### III.1.5.2.1 Präparative Ergebnisse

Analog der Darstellung von (2*S*,3*R*,4*S*)-5-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) **4** (III.1.4.2) wird in Anwesenheit von Palladium auf Aktivkohle hydriert. Entsprechend erhält man das freie Amin.

#### III.1.5.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Wie auch bei den oben beschriebenen aliphatischen Desoxyamino­zuckern zeigt das Fehlen jeglicher Signale im Aromatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums die erfolgreiche Abspaltung und Entfernung von Toluol. Bei 3.72 ppm und 3.51 ppm treten die diastereotopen H-Atome an C5 (Dublett von Dubletts) in Resonanz. Ein breites Multiplett bei 3.58 ppm repräsentiert die Protonen an C2 und C4. Das Signal des H-Atoms an C3 zeigt ebenso ein charakteristisches Dublett von Dubletts. Die diastereotopen Protonen an C1 treten bei 2.74 ppm in Resonanz.

Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR weist keinerlei Signale im Aromatenbereich auf. Die C-Atome des Zuckergerüsts zeigen Resonanzen im Bereich um 70 ppm. Die zur Aminofunktionalität benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird am wenigsten entschirmt und findet sich im Signal bei 45.09 ppm.

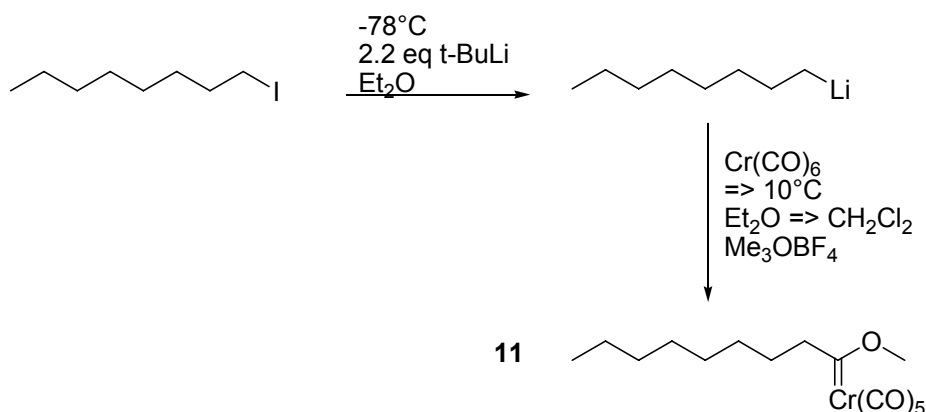
Im ESI-Massenspektrum (positive Mode) lässt sich die Verbindung unter anderem anhand des Molekülpeaks zuzüglich eines Protons wie auch mit einem Natriumion identifizieren.

### III.1.6 Abschließende Bemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die C-1 Aminierung und nachfolgende Reduktion von D-Gluco-, D-Galacto- und D-Mannopyranose wie auch L-Arabinose und D-Ribose erfolgreich bewerkstelligt werden. Hier zeigt sich die hohe universelle Nutzbarkeit dieser Methode auch zur Synthese von weiteren aliphatischen 1-Amino-1-desoxyzuckern.

## III.2 Synthese des aliphatischen Methoxycarbenkomplexes **11**

Der metallorganische Gelator aus Abbildung 79 trägt als apolaren Rest einen C-8-Baustein. Aus diesem Grund wird auch beim metallorganischen Gelator mit verändertem Bindungsmotiv (Abbildung 81) der Carbenkomplex aus dem C-8-Baustein Octyliodid synthetisiert.



**Abbildung 102:** Darstellung des aliphatischen Methoxypentacarbonylchrom(0)-carbenkomplexes **11**

### III.2.1 Präparative Ergebnisse

Aufgrund der Luft- und Wasserempfindlichkeit des Produktes beziehungsweise der lithiierten Spezies wird unter Schutzgas und mit absoluten Lösungsmitteln gearbeitet. Iodooctan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit *tert*-Butyllithium umgesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich Tetrahydrofuran und Diethylether. Eine leicht gelbliche Färbung der Lösung zeigt die erfolgreiche Bildung von Octyllithium an. Die Lithiierung von iodierten Alkanen, im Vergleich zu bromierten, verläuft schneller und in wesentlich besseren Ausbeuten<sup>204</sup>, so dass hier nur Iodalkane verwendet wurden. Das entstandene Octyllithium zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde zu einer braunen zähen Masse. Deswegen wird bei  $-78^\circ\text{C}$ , direkt nach der Lithiierung, ein geringer Überschuss (1.2 Äquivalente) Chromhexacarbonyl zugegeben. Das Alkylolithium greift als Nukleophil einen Carbonylliganden an. Eine Farbveränderung von leicht gelb nach gelb-orange beim Auftauen weist auf die erfolgreiche Bildung des

Acylmetallats hin. Die anschließende O-Methylierung lässt sich in sehr guten Ausbeuten mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat erreichen. Dieses Methylnmerweinsalz ist in Diethylether äußerst schlecht löslich, so dass ein Lösungsmittelwechsel zu Dichlormethan erforderlich war. Der entstandene Methoxycarbenchromkomplex **11** besitzt zwar aufgrund des Heteroatoms (II.1.3) eine nicht zu vernachlässigende Stabilisierung, erweist sich jedoch aufgrund der Alkylkette, welche keinen mesomeren Einfluss ausübt, als außerordentlich instabil gegenüber Luft. Zur Aufarbeitung wird deswegen säulenchromatographisch, unter Kühlung und Schutzgas, an Kieselgel aufgereinigt. Es entsteht ein orange gelbes Öl.

### III.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

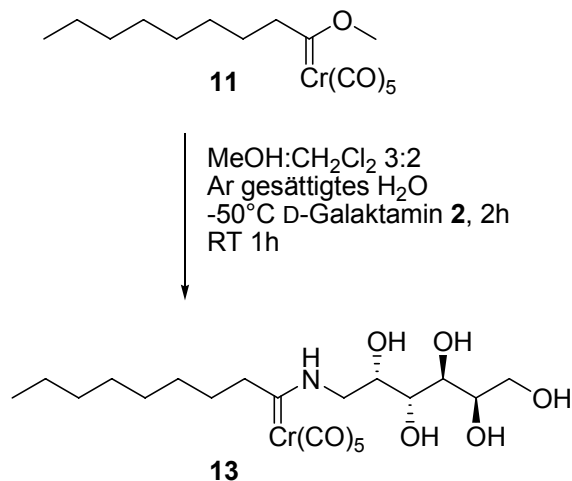
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei tieferem Feld ein Singulett (3.99 ppm), welches den drei H-Atomen der Methoxygruppe zuzuordnen ist. Das Signal bei 3.04 ppm mit einer Triplett Aufspaltung repräsentiert die beiden zum Carbenzentrum benachbarten Protonen. Die zwölf Wasserstoffatome, die dem Multiplett bei 1.19 ppm entsprechen, lassen sich den weiteren  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Alkylrestes zuordnen. Das Signal bei 0.91 ppm mit einer Triplett aufspaltung zeigt die Kopplung der endständigen Methylgruppe mit der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Einheit.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum taucht bei sehr tiefem Feld das Carbenkomplex-Kohlenstoffsignal auf (363.84 ppm). Die C-Atome der Carbonylliganden zeigen aufgrund Ihrer Symmetrie wie erwartet zwei Signale:  $\text{CO}_{\text{trans}}$ : 223.88 ppm und  $\text{CO}_{\text{cis}}$ : 217.29 ppm. Die Resonanz der Methoxygruppe ist bei 67.50 ppm zu finden. Das durch das Carbenzentrum entschirmte C-Atom, der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe tritt bei 63.63 ppm in Resonanz. Die Signale der Alkyl-C-Atome befinden sich bei chemischen Verschiebungen zwischen 14.65 ppm und 32.51 ppm.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak, sowie die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt eindeutig die atomare Zusammensetzung der Verbindung.

Das IR-Spektrum zeigt für das Metallpentacarbonyl-Fragment eines Methoxycarbenkomplexes typische Banden bei 2063, 1954 und 1947  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.3 Aminolysereaktion des aliphatischen Carbenkomplexes mit polaren Aminodesoxyzuckern



**Abbildung 103:** Aminolyse am Beispiel der Reaktion von **11** mit **2**

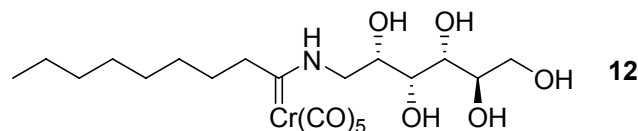
Der entscheidende Schlüsselschritt zur Synthese der aliphatischen kohlenhydratfunktionalisierten Carbenkomplexe ist die Aminolyse-reaktion<sup>51</sup> (Abbildung 10, II.1.3.2.1). Der Methoxycarben-Komplex **11** und die Aminozucker sind zwei Komponenten mit sehr stark unterschiedlichen Polaritäten, so dass die Wahl des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung ist. Erste Ergebnisse wurden in der Diplomarbeit<sup>197</sup> mit Dichlormethan/Methanol-Gemischen erzielt. Die Aminozucker sind jedoch nahezu unlöslich in diesen Solventien, so dass die ansonsten bei tiefen Temperaturen sehr schnelle Aminolysereaktion nur sehr langsam abläuft (circa 20 h bei vergleichbaren Ausbeuten). Durch die Zugabe von Argon-gesättigtem Wasser als Co-Solvens, lässt sich die Reaktionszeit auf 3-4 h verkürzen. Wasser löst selbst bei niedrigen Temperaturen einen geringen Teil der entsprechenden Zucker. Diese reagieren und sind somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Daraufhin können weitere Kohlenhydratmoleküle nachgelöst werden. Auf eine orthogonale Schutzgruppenstrategie zur Schützung der Hydroxyfunktionen wird verzichtet. Verglichen mit den Hydroxygruppen zeichnet sich das Stickstoffatom als ein erheblich besserer  $\pi$ -Donor aus und stabilisiert somit in wesentlich besserer Art und Weise das entstehende Produkt. Im Reaktionsgemisch lässt sich tatsächlich kein Alkoholysprodukt nachweisen. Wie bereits in II.1.3.2.1 erwähnt, entstehen

Aminocarbenkomplexe zumeist als *E/Z*-Gemische. Dies ist auch hier der Fall. Die entsprechenden in dieser Arbeit synthetisierten Isomere ließen sich chromatographisch leider nicht trennen.

### III.3.1 Präparative Ergebnisse

Die gesamten Reaktionen und Aufarbeitungen werden mit absoluten Lösungsmitteln und unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Der Methoxycarbenkomplex **11** wird in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (3:2) gelöst. Nach Kühlung auf 8°C wird Argon gesättigtes Wasser hinzugefügt (bei Zugabe von H<sub>2</sub>O unterhalb 0°C findet ein direktes Gefrieren des Co-Solvenses statt). Dies geschieht unterhalb 10°C um einer Zersetzung des Carbenkomplexes vorzubeugen. Nach Abkühlen auf -50°C werden 1,5 Äquivalente der aliphatischen Desoxyaminozucker als Feststoffe zugefügt und bei dieser Temperatur gerührt. Beim Auftauen auf 10°C und anschließendem Rühren, ist eine Farbveränderung der ehemals leicht orangen Reaktionsmischung zu einer eindeutig gelben Lösung zu beobachten. Die Aufarbeitungen erfolgen säulenchromatographisch mittels sehr polaren Eluenten (Dichlormethan:Methanol 8:1). Dies gestaltet sich jedoch als außerordentlich schwierig, weil die Produktfraktionen sich auf der Säule auseinander ziehen. Wird der Dichlormethananteil erhöht, führte dies oftmals zu einer Gelierung auf der Säule. Man erhält gelbe nicht kristalline Feststoffe. Kristallisationsversuche für anschließende röntgenographische Untersuchungen blieben ohne Erfolg.

### III.3.2 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Glucamin **1** zum Komplex **12**



**Abbildung 104:** Pentacarbonyl{[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **12**

Der D-Glucamin-funktionalisierte Komplex **12** wurde in deuteriertem Aceton gelöst und mittels NMR-Spektroskopie vermessen. Folglich lässt sich im  $^1\text{H}$ -NMR bei einem Signal bei 10.15 ppm ein nicht ausgetauschtes NH-Proton beobachten. Ein breites Multiplett bei 4.93-3.29 ppm, dessen Integration auf 13 H-Atome deutet, ist dem Zuckergerüst zuzuordnen. Das Resonanzsignal bei 3.02 ppm mit Triplettaufspaltung repräsentiert die zwei Wasserstoffatome der dem Carbenkomplexzentrum benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Signale bei höherem Feld sind den Protonen der aliphatischen Alkylgruppe zuzuordnen, wobei die endständige Methylgruppe bei 0.88 ppm mit einem Triplett Kopplungsmuster in Resonanz tritt.

Das Stickstoffatom, als guter Elektronendonator verschiebt Elektronendichte zum elektrophilen Carbenkomplexbkohlenstoffatom. Somit besitzt die CN-Bindung Doppelbindungscharakter und es entstehen *E/Z*-Isomere (II.1.3.2.1). Das Auftreten dieser Isomere der Verbindung **12** bedingt die zu beobachtende Verdoppelung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. So zeigt das Carbenkohlenstoffatom zwei Signale bei tiefem Feld (278.40/278.08 ppm). Die C-Atome der Carbonylliganden zeigen vier Resonanzsignale um 220 ppm, zwei aufgrund ihrer Symmetrie im Molekül, zwei aufgrund der Isomerie. Die Kohlenstoffatome des Zuckergerüsts, abgesehen von C1 und C6, treten um 70 ppm in Resonanz. Das C6- (65.26 ppm), und C1-Atom (52.44/49.17 ppm) sind weniger stark entschirmt. Die vom Aminocarbenkomplexzentrum weiter entfernten C-Atome erfahren weniger Einfluss der Isomerie der CN-Doppelbindung und es ist keine Signalverdoppelung mehr beobachtbar. Dieser Effekt ist neben dem am weitesten entfernten C-Atom des Zuckers auch bei der Alkylkette zu beobachten. Das dem Carbenkomplexzentrum benachbarte C-Atom der Octylkette zeigt zwei Signale (58.54/57.62) während die restlichen

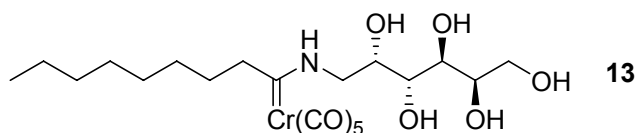


Resonanzen um 30 ppm keine Verdoppelung aufweisen. Die endständige Methylgruppe zeigt ein Signal bei 14.88 ppm.

Im ESI-Massenspektrum, im negative Mode, ist der Molekülpeak plus Chlorid, sowie minus eines Protons detektierbar. Eindeutig zu erkennen ist auch der sukzessive Verlust der CO-Liganden. Die hochaufgelöste Masse des  $[M - H]^-$  Signals ( $m/z = 496.1284$ ) korreliert mit der berechneten Masse.

Das Infrarotspektrum zeigt die, für amino-substituierte Pentacarbonylcarbenchrom-Komplexe typischen, Banden bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1969\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1922\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.3.3 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Galactamin **2** zum Komplex **13**



**Abbildung 105:** Pentacarbonyl{[(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **13**

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt sich ein breites Signal des NH-Protons bei 10.08 ppm. Das breite Multiplett, dessen Integration auf 13 H-Atome deutet, lässt sich dem aliphatischen Zuckergerüst zuordnen. Die tieffeldverschobenen Wasserstoffatome der dem Carbenzentrum benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe treten mit Triplettaufspaltung bei 3.01 ppm in Resonanz. Die chemischen Verschiebungen bei höherem Feld sind der Alkyleinheit zuzuordnen, wobei das Signal der endständigen Methylgruppe zu einem Triplett aufspaltet.

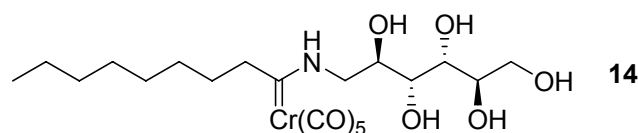
Die Kohlenstoffatome in der Nähe des Aminocarbenkomplexzentrums zeigen eine Verdoppelung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (III.3.2). Aufgrund der *E/Z*-Isomerie dieser Verbindungen (II.1.3.2.1) kommt es zu diesem Phänomen. Die Resonanz des Carbenkomplexkohlenstoffatoms ist stark tieffeldverschoben ( $278.15/278.00\text{ ppm}$ ). Die C-Atome der Carbonylliganden zeigen aufgrund Ihrer Symmetrie, sowie des Vorhandenseins der *E/Z*-Isomere zwei Signalpaare ( $224.52/224.17\text{ ppm}$ ,  $219.45/219.34\text{ ppm}$ ). Die Kohlenstoffatome des Zuckergerüsts treten bei tiefem Feld ( $50\text{--}70\text{ ppm}$ ) in Resonanz, wobei C1 am wenigsten entschirmt wird ( $52.68/48.78\text{ ppm}$ ). Die Differenz der chemischen

Verschiebungen der E/Z-Isomere ist an C1 am größten. Dieses Kohlenstoffatom ist der Doppelbindung im Aminocarbenkomplex am nächsten. C6, am Ende des Zuckergerüsts, zeigt keine Signalverdoppelung mehr. Bei chemischen Verschiebungen um 30 ppm treten die C-Atome der Alkylkette in Resonanz, wobei die endständige Methylgruppe dem Signal bei 14.48 ppm zuzuordnen ist.

Im ESI-Massenspektrum (negative Mode) ist das Dimer plus eines Chlorids, wie auch minus eines Protons zu erkennen. Entsprechend beobachtbar sind auch die Monomere sowie deren sukzessive Fragmentierung unter Verlust der Carbonylliganden. Die Hochauflösung des  $[M - H]^-$  Signals ( $m/z = 496.1271$ ) korreliert mit der berechneten Masse.

Die Carbonylbanden im Infrarotspektrum zeigen die für amino-substituierte Pentacarbonylcarbenchrom-Komplexe charakteristischen Banden bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1969\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1922\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### II.3.4 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Mannamin **3** zum Komplex **14**



**Abbildung 106:** Pentacarbonyl{[(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **14**

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt ein breites Signal bei 10.02 ppm, welches dem NH-Proton zuzuordnen ist. Die Wasserstoffatome des Zuckergerüsts lassen sich bei chemischen Verschiebungen zwischen 5.03-3.54 ppm finden. Entsprechend deutet deren Integration auf 13 Protonen. Das Signal bei 2.90 ppm, mit einer Tripletttaufspaltung, zeigt die  $^3\text{J}$ -Kopplung der H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, welche dem Carbenkomplexzentrum benachbart ist. Die folgenden Signale bei höherem Feld sind der Octylgruppe zuzuordnen, wobei die endständige Methylgruppe bei 0.88 ppm in Resonanz tritt.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt eine Verdoppelung der Signale der C-Atome, welche sich nahe dem Aminocarbenzentrum finden (III.3.2). Man beobachtet *E/Z*-Isomere und somit eine entsprechende Signalverdoppelung (II.1.3.2.1).

Das Aminocarbenkomplexxohlenstoffatom zeigt ein stark tieffeldverschobenes Signal (277.65/277.20 ppm). Die C-Atome der Carbonyleinheiten zeigen aufgrund der Isomere jeweils zwei Resonanzen für die *trans* (223.90/223.70 ppm) wie auch *cis* (219.00/218.80 ppm) ständigen Liganden. Bei chemischen Verschiebungen um 70 ppm treten die Atome C2, C3, C4 und C5 des Zuckergerüsts in Resonanz. Das C6-Atom, welches zum Aminocarbenkomplezzentrum weiter entfernt ist, zeigt ein Signal bei 64.45 ppm. Weniger stark entschirmt zeigt sich das C1-Atom (48.38/48.32 ppm). Das Kohlenstoffatom der dem Carbenkomplex benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe tritt tieffeldverschoben bei 52.10/51.90 ppm in Resonanz. Die restlichen Signale bei höherem Feld sind den weiteren C-Atomen der Alkyleinheit zuzuordnen.

Das ESI-Massenspektrum (negative Mode) zeigt das Dimer des Moleküls **14** minus eines Protons. Auch das entsprechende Monomer ist detektierbar sowie der Verlust der CO-Liganden. Die hochaufgelöste Masse des Molekülsignals minus eines Protons ( $m/z = 496.1276$ ) passt sehr gut zur berechneten Masse.

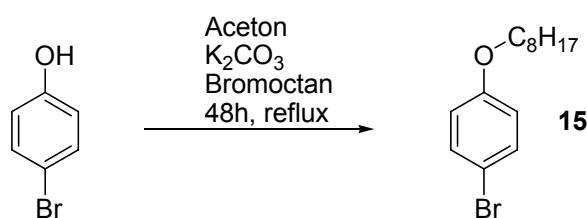
Das Infrarotspektrum zeigt typische Carbonylschwingungen bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1969\text{ cm}^{-1}$  (sh, E) und  $1922\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ) für aminosubstituierte Pentacarbonylcarbenchrom-Komplexe.

### III.4 Synthese des Phenylcarbenkomplexes **16**

Verbindungen **12**, **13** und **14** sind recht instabil (**III.2.1**) und neigen zu Zersetzung. Der Einbau eines Phenylenspacers führt hier zu einer Stabilisierung der Moleküle.

Des Weiteren ist in aliphatischen Verbindungen dieses Typs eine Acidität in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenkomplex-Kohlenstoffatom zu nennen, durch welche unerwünschte Nebenreaktionen möglich sind und es auch zur Zersetzung kommen kann.

#### III.4.1 Darstellung der Octyloxy-substituierten Phenylkomponente **15**



**Abbildung 107:** Darstellung von 1-Brom-4-(octyloxy)Benzen **15**

Um ein amphiphiles Carbenkomplex funktionalisiertes Molekül mit Phenylsubstituent zu synthetisieren, hat es sich als sinnvoll herausgestellt, diesen Aromaten als erstes einzuführen. Dementsprechend wurde **15** mittels einer nukleophilen Substitution dargestellt.

##### III.4.1.1 Präparative Ergebnisse

Für die Synthese von **15** wird 4-Bromphenol mit Bromoctan 48 Stunden in Aceton unter Rückfluss erhitzt. Zur Generierung des deprotonierten Nukleophils reicht aufgrund der Acidität des Phenolderivats als Base Kaliumcarbonat aus. Durch Extrahieren und Waschen erhält man das Produkt als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute.

### III.4.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR zeigen die Signale und deren Kopplungsmuster [(dd) bei 7.36 ppm und 6.78 ppm] eindeutig einen para-substituierten Aromaten. Die Triplettaufspaltung der Resonanz bei 3.92 ppm lässt sich den tieffeldverschobenen Protonen, des zum Sauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatoms, der Alkylkette zuordnen. Im Bereich von 0.91 ppm bis 1.78 ppm zeigen die Protonen der Alkylkette mit typischen Aufpaltungsmustern ihre Signale.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind im Aromatenbereich vier Signale mit zwei quartären Kohlenstoffatomen zu erkennen. Das zum Sauerstoffatom benachbarte C-Atom der Alkylkette tritt tieffeldverschoben bei 68.72 ppm in Resonanz. Weitere sieben Signale im höheren Feld repräsentieren die Alkyl-C-Atome.

Im EI-Massenspektrum ist der Molekülpeak zu erkennen. Eindeutig ist auch das Br-Isotopenmuster. Der Verlust der Octylgruppe, wie auch der Hydroxyfunktion und letztendlich auch des Bromatoms, lassen sich beobachten.

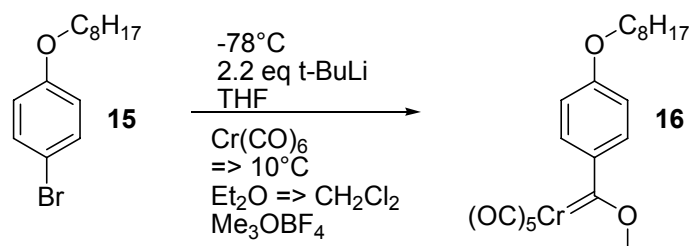
Die erfolgreiche Darstellung der Verbindung **15** wurde auch mittels Elementaranalyse bestätigt.

### III.4.2 Darstellung des (Octyloxyphenyl)methoxy-carbenkomplexes **16**

#### III.4.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Darstellung des Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carben]chrom-Komplexes **16** gelang analog der Darstellung von **11** unter Argon und in absoluten Lösungsmitteln. In diesem Fall findet jedoch ein Brom-Lithium-Austausch am Aromaten statt. Damit ein Angriff des *tert*-Butyllithium auf die Alkylkette ausgeschlossen werden kann, muss die entsprechende Lithiierung bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von 1-Brom-4-(octyloxy)Benzen **15** in Diethylether bei dieser Temperatur, wird die Lithiierung in Tetrahydrofuran durchgeführt. Es bildet sich eine stark gelb-orange gefärbte Lösung. Des Weiteren steigert Tetrahydrofuran die Reaktivität von *tert*-

Butyllithium. Der lithiierte Aromat greift nach der Zugabe von Chromhexacarbonyl dieses nukleophil an. Das gebildete Acylmetallat wird, nach einem Lösungsmittelwechsel auf Dichlormethan, mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat methyliert. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel.



**Abbildung 108:** Darstellung von Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)-carben]chrom(0) **16**

### III.4.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR zeigen die Signale bei tiefem Feld (7.82 und 7.05 ppm) mit einer ortho-Kopplung eindeutig einen para-substituierten Aromaten. Die meta-Kopplung ist im Spektrum nicht aufgelöst. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.93 ppm lässt sich der Methoxygruppe am Carbenkohlenstoff zuordnen. Die Triplettaufspaltung der Resonanz bei 4.12 ppm ist den H-Atomen des Kohlenstoffs, welcher dem Phenol-Sauerstoff benachbart ist zuzuordnen. Bei hohem Feld zeigen die Alkylprotonen ihre Signale.

Das Carben-Kohlenstoff-Atom zeigt, wie erwartet, bei sehr tiefem Feld im  $^{13}\text{C}$ -NMR sein Signal. Die Resonanzen der Carbonyl-C-Atome des Pentacarbonylchrom-Fragmentes erscheinen bei 225.71 ppm (trans) und 218.54 ppm (cis). Die vier Signale zwischen 110 ppm und 170 ppm sind dem Phenylenspacer zuzuordnen. Die zu den Sauerstoffatomen benachbarten und somit entschirmten Kohlenstoffatome zeigen ihre Resonanz bei 69.81 ppm sowie 69.18 ppm. Die weiteren C-Atome der Alkylkette besitzen Signale im Bereich zwischen 10 ppm und 34 ppm. Die endständige Methylgruppe zeigt ihre Resonanz bei 15.01 ppm.

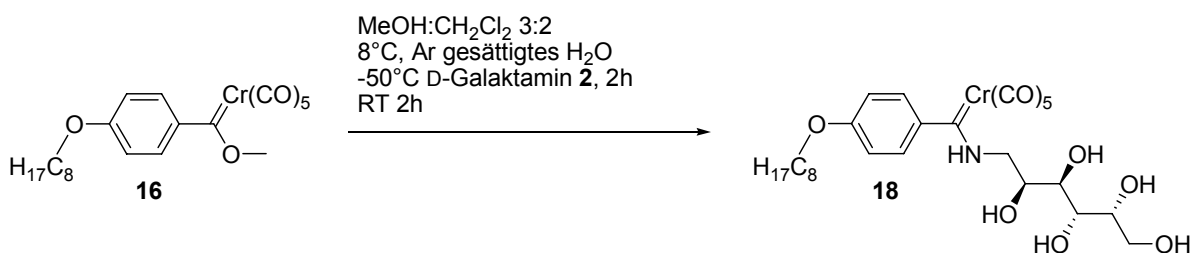
In der ESI Massenspektrometrie lässt sich das Molekül in Acetonitril nachweisen. In diesem Lösungsmittel befinden sich Spuren von  $\text{CN}^-$ . Dieses greift nukleophil den Carbenkohlenstoff an. Entsprechend ist der Molekülpeak plus  $\text{CN}^-$  zu detektieren. Im Spektrum zeigt sich der Verlust der

Carbonylliganden sowie der Methyl- wie auch der Octylgruppe. Das IR-Spektrum zeigt für das Metallpentacarbonyl-Fragment am Methoxy-substituierten Carbenkohlenstoffatom typische Banden bei  $2059\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^1$ ),  $1952\text{ cm}^{-1}$  (E),  $1945\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^2$ ).

### III.5 Aminolyse des Phenylcarbenkomplexes **16** mit aliphatischen 1-Amino-1-desoxyzuckern

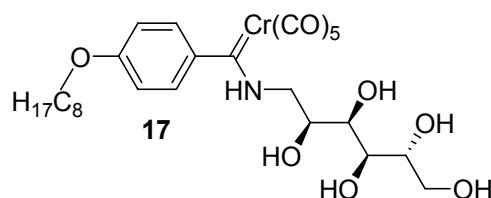
#### III.5.1 Präparative Ergebnisse

Die Aminolysereaktion<sup>51</sup> lässt sich analog der in **III.3.1** beschriebenen Reaktion durchführen. Auch hier lässt sich auf Schutzgruppen verzichten. Die Zugabe von Argon gesättigtem Wasser zeigt ebenso wesentlich höhere Ausbeuten sowie vor allem eine Verkürzung der Reaktionszeit. Bei der Aminolyse mit (2*S*,3*R*,4*S*)-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (L-Arabinamin) **4** sowie (2*R*,3*S*,4*S*)-Aminopentyl-1,2,3,4-tetraol (D-Ribamin) **5** lässt sich die Reaktionszeit bei  $-50^\circ\text{C}$  auf eine Stunde verkürzen. Diese Aminotetraole sind, verglichen mit den aliphatischen Desoxyaminohexosen, wesentlich apolarer und besitzen somit eine erheblich bessere Löslichkeit. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum säulenchromatographisch mit einem sehr polaren Eluenten (Dichlormethan:Methanol 8:1).



**Abbildung 109:** Aminolyse am Beispiel der Reaktion von **16** mit **2**

### III.5.2 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Gluc-amin **1** zum Komplex **17**



**Abbildung 110:** Pentacarbonyl[[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-penta-hydroxyhexylamino]carben]chrom(0) **17**

Die Signalverdoppelung des NH-Protons (10.62/10.06 ppm) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt erneut das Vorhandensein der *E/Z*-Isomere (II.1.3.2.1 und III.3.2). Zwei Resonanzen mit Dublettaufspaltung bei 7.01 und 6.89 ppm zeigen die ortho Kopplung der Protonen der Phenyleneinheit. Die meta Kopplung ist nicht aufgelöst. Im Bereich zwischen 4.82-3.23 ppm zeigen sich die Signale der H-Atome des Zuckergerüsts sowie der dem O-Atom benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Bei 1 bis 2 ppm treten die restlichen Wasserstoffatome der Alkylkette in Resonanz.

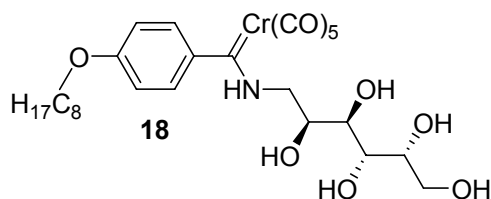
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR sind Verdoppelungen der Signale der C-Atome, welche dem Aminocarbenkomplexbkohlenstoffatom nahe sind, zu beobachten. Somit sind die *E/Z*-Isomere im Spektrum zu erkennen (II.1.3.2.1 und III.3.2). Das Carbenkomplexbkohlenstoffatom zeigt entsprechend zwei Signale (276.70/276.60 ppm). Aufgrund ihrer Geometrie und dem Vorhandensein der Isomere, lassen sich den C-Atomen der Carbonylliganden vier Resonanzen zuordnen (225.37/225.24 ppm  $\text{CO}_{\text{trans}}$ , 219.25/218.99 ppm  $\text{CO}_{\text{cis}}$ ). Bei chemischen Verschiebungen zwischen 115 ppm und 160 ppm treten die Kohlenstoffatome der Phenylengruppe in Resonanz. Das Zuckergerüst zeigt vier zu tieferem Feld verschobene Kohlenstoffsignale um 70 ppm. Die durch das benachbarte Sauerstoffatom entschirmte  $\text{CH}_2$ -Gruppe zeigt eine C-Resonanz bei 65.07 ppm. Die restlichen Kohlenstoffatome der Octylgruppe treten zwischen 15 und 30 ppm in Resonanz.

Das ESI-Massenspektrum im negative Mode zeigt das Monomer als  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$  und  $[\text{M} - \text{H}]^-$ . Ebenso ist der Verlust der Carbonylliganden zu beobachten. Die Hochauflösung des  $[\text{M} - \text{H}]^-$ -Signals ( $m/z = 588.1538$ ) korreliert mit der berechneten Masse.



Im Infrarotspektrum lassen sich die typischen Banden für aminosubstituierte Pentacarbonylcarbenchrom-Komplexe zuordnen:  $2053\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1970\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1928\text{ cm}^{-1}$  ( $A_2^1$ , vs).

### III.5.3 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Galactamin **2** zum Komplex **18**



**Abbildung 111:** Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl]-[(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) **18**

Auch der Pentacarbonylcarbenchrom-Komplex **18** lässt sich nur in Form seiner *E*- und *Z*-Isomere synthetisieren. Diese können säulenchromatographisch, beziehungsweise mittels HPLC nicht präparativ getrennt werden (**II.1.3.2.1**).

Somit zeigen sich in den NMR-Spektren Signalverdoppelungen (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**). Entsprechend finden sich zwei breite Resonanzen (10.56/10.02 ppm) für das NH-Proton. Zwei Signale bei 6.97 ppm und 6.87 ppm mit Dublettaufspaltung sind den H-Atomen der Phenylengruppe zuzuordnen. Die kleinere meta-Kopplung ist nicht aufgelöst. Das breite Multiplett, zwischen 4.65-3.23 ppm, repräsentiert die 13 Wasserstoffatome des Zuckergerüsts, sowie zwei der dem Sauerstoffatom benachbarten  $CH_2$ -Einheit. Weitere Signale bei höherem Feld sind den restlichen H-Atomen der Alkylkette zugeordnet. Die Triplettaufspaltung der Resonanz bei 0.89 ppm zeigt eindeutig die  $^3J$ -Kopplung der Wasserstoffatome der endständigen Methylgruppe mit denen der anschließenden  $CH_2$ -Einheit.

Im  $^{13}C$ -NMR sind die beschriebenen Signalverdoppelungen (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**) aufgrund der *E/Z*-Isomerie eindeutig zu sehen. So zeigt das Carbenkomplexbkohlenstoffatom zwei, zu sehr tiefem Feld verschobene Resonanzen (276.74/276.52 ppm) und für die C-Atome der Carbonylliganden sind vier Signale (225.12/224.98 ppm  $CO_{trans}$ , 219.01/218.75 ppm  $CO_{cis}$ ) zu beobachten. Die Kohlenstoffatome der aromatischen Einheit treten im Bereich zwischen 115 ppm und 160 ppm in Resonanz und C2, C3, C4, C5 sowie C6

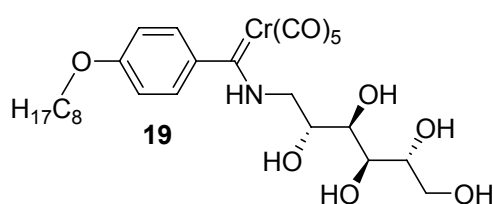
des Zuckergerüsts um 70 ppm. Das Signal des C1-Atoms findet sich bei etwas höherem Feld (55.64/50.08 ppm). Die Resonanz bei 72.08 ppm ist dem tieffeldverschobenen C-Atom, der dem Sauerstoffatom benachbarten CH<sub>2</sub>-Einheit zuzuordnen. Signale um 30 ppm repräsentieren die weiteren Kohlenstoffatome der Alkylkette, wobei die endständige Methylgruppe bei 14.56 ppm in Resonanz tritt.

Zur Messung der hochaufgelösten Masse wurde hier als Kalibriersubstanz Natriumformiat verwendet. Dieses reagiert jedoch mit der Verbindung **18**, so dass der Molekülpeak im negative Mode plus zwei Formiatmoleküle und eines Natriumions zu erkennen ist. Weiterhin ist das [M -H]<sup>-</sup> detektierbar sowie der Verlust der CO-Fragmente.

Die Hochauflösung des Molekülpeaks plus zwei Formiatmoleküle und eines Natriumkations (m/z = 702.1454) stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit der berechneten Masse überein.

Im Infrarotspektrum sind die für Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexe charakteristischen Banden bei 2054 cm<sup>-1</sup> (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1972 cm<sup>-1</sup> (sh, E), 1927 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub><sup>2</sup>, vs) zu beobachten.

### III.5.4 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Mannamin **3** zum Komplex **19**



**Abbildung 112:** Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) **19**

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für das NH-Proton bei (10.04 ppm beziehungsweise 9.53 ppm). Analog II.1.3.2.1 und III.3.2 sind folglich bei der Synthese *E/Z*-Isomere entstanden. Zwei Signale mit Dublettaufspaltung (<sup>3</sup>J-Kopplung) sind den Protonen der Phenylengruppe zuzuordnen. Die H-Atome der dem O-Atom benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe treten tieffeldverschoben bei 3.97 ppm in Resonanz. Das breite Multiplett zwischen 3.91-2.87 ppm, mit einem Integral von 13, repräsentiert die Protonen des Aminozuckergerüsts. Bei

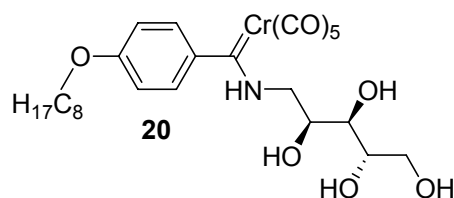
höherem Feld sind die restlichen Signale der Alkylkette zu beobachten. Die Wasserstoffatome der endständigen Methylgruppe zeigen die erwartete Tripletttaufspaltung und treten bei 0.88 ppm in Resonanz.

Aufgrund der *E/Z*-Isomere erscheinen die Signale der C-Atome in der Nähe des Aminocarbenkomplexbkohlenstoffatoms verdoppelt (II.1.3.2.1 und III.3.2). Entsprechend sind zwei Resonanzen (276.60/272.30 ppm) bei tiefem Feld für das Carbenkomplex-kohlenstoffatom zu sehen. Für die C-Atome der Carbonylfragmente sind jeweils zwei Signale für die *trans* (225.32/225.13 ppm), wie für die (*cis* 218.90/218.72) ständigen Liganden zu beobachten. Die vier verdoppelten Resonanzen im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums sind der Phenylengruppe zuzuordnen. C2-C5 des Zuckergerüsts treten um 70 ppm in Resonanz. Das durch das zum Carbenkomplexzentrum benachbarte Stickstoffatom weniger abgeschirmte C1 zeigt seine Signale bei 58.37 ppm und 55.03 ppm. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms, der dem Sauerstoffatom benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe liegt tieffeldverschoben bei 68.99 ppm. Bei chemischen Verschiebungen um 30 ppm lassen sich die Signale der weiteren Methylengruppen, bei 14.47 ppm der Methylgruppe der Alkylkette finden.

Das ESI-Massenspektrum zeigt Dimere ( $[2\text{M} + \text{Cl}]^-$ ,  $[2\text{M} - \text{H}]^-$ ) wie auch Monomere ( $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ ,  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ) des Moleküls **19**. Zu beobachten ist ebenso der Verlust der CO-Liganden. Die Hochauflösung des  $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$  Signals ( $m/z = 532.1639$ ) korreliert mit der berechneten Masse.

Die Banden der Carbonylschwingungen im Infrarotspektrum entsprechen den charakteristischen Wellenzahlen für Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexe:  $2055\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1974\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1930\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.5.5 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit L-Arabinamin **4** zum Komplex **20**



**Abbildung 113:** Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2S,3R,4S)-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) **20**

Auch bei der Synthese der Verbindung **20** entstehen *E/Z*-Isomere (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**). Dies ist vor allem im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum an der beobachtbaren Signalverdopplung zu erkennen.

Zwei breite Singulettsignale bei 9.84 ppm und 9.58 ppm zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR die NH-Protonen des *E*- und *Z*-Isomers. Die Resonanzen bei 6.93 ppm und 6.82 ppm zeigen jeweils ortho Kopplung und sind den H-Atomen der Phenyleneinheit zuzuordnen. Nicht aufgelöst sind im Spektrum die  $^4\text{J}$ -Kopplungen. Dem Sauerstoffatom benachbart, treten die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit Triplettaufspaltung tieffeldverschoben bei 3.97 ppm in Resonanz. Das breite Multiplett zwischen 3.82 ppm und 2.91 ppm repräsentiert die H-Atome des aliphatischen Zuckergerüsts. Die Signale bei höherem Feld sind den restlichen Protonen der Alkylkette zuzuordnen.

Aufgrund der beschriebenen *E/Z*-Isomerie der Aminocarbenkomplexe (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**) beobachtet man für die C-Atome in der Nähe des Carbenzentrums die Signalverdopplung im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum. So sind zwei Resonanzen bei tiefem Feld für das Carbenkomplexbkohlenstoffatom beobachtbar (276.61/272.30 ppm). Die Carbonylliganden zeigen aufgrund ihrer *cis* und *trans* Anordnung, sowie der Isomerie, vier Signale bei 225.29/225.13 ppm ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ) und 218.93/218.71 ppm ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ). Im Aromatenbereich des Spektrums lassen sich die C-Atome der Phenyleneinheit den vier Signalen zuordnen. Um 70 ppm treten C2, C3 und C4 des Zuckergerüsts in Resonanz. C1 zeigt zwei Signale bei 58.37 ppm und 55.17 ppm, C5 bei 64.48 ppm und 64.40 ppm. Somit lässt sich die aus fünf Kohlenstoffatomen bestehende aliphatische Zuckereinheit zuordnen. Das Kohlenstoffatom der  $\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppe zeigt ein Signal bei 68.99 ppm. Die weiteren C-Atome der Octylkette treten um 30 ppm in Resonanz,

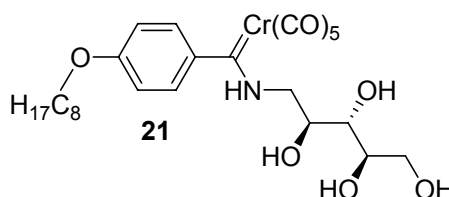
während die Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 14.47 ppm zu finden ist.

Das ESI-Massenspektrum (negative Mode) zeigt das Dimer plus eines Chloridions  $[2M + Cl]^-$ , wie auch minus eines Protons  $[2M - H]^-$ . Entsprechend sind die Monomere zu beobachten  $[M + Cl]^-$  und  $[M - H]^-$ . Die weitere Fragmentierung ist mit der sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden zu erklären.

Die Hochauflösung des Molekülpeaks zuzüglich eines Chloridions  $[M + Cl]^-$  ( $m/z = 594.1249$ ) korreliert mit der berechneten Masse.

Im Infrarotspektrum erscheinen die für Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexe typischen Banden bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1970\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1928\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.5.6 Spektroskopische Ergebnisse der Aminolyse mit D-Ribamin zum Komplex **21**



**Abbildung 114:** Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2S,3S,4R)-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) **21**

Analog der anderen in dieser Arbeit dargestellten Aminocarbenkomplexe liegen auch bei Verbindung **21** *E/Z*-Isomere vor (II.1.3.2.1 und III.3.2). Somit lassen sich in NMR Spektren teilweise verdoppelte Signale erkennen.

Dementsprechend zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 10.49 ppm und 9.94 ppm jeweils ein breites Singulett, welche den NH-Protonen der Isomere zuzuordnen ist. Zwei Signale bei 6.97 ppm und 6.88 ppm, deren Integration jeweils zwei ergeben, sowie die ortho und meta Kopplung repräsentieren die H-Atome der Phenylengruppe. Das breite Multiplett von 4.63-3.43 ppm zeigt die Resonanzen der Wasserstoffatome des Zuckergerüsts und der O-CH<sub>2</sub>-Gruppe. Die Signale zwischen 1 und 2 ppm sind den weiteren H-Atomen der Octylgruppe zuzuordnen, wobei die endständige Methylgruppe bei 0.88 ppm zu finden ist.

Zwei Signale des Carbenkomplekkohlenstoffatoms bei 276.19 und 271.79 ppm zeigen das Vorliegen der *E/Z*-Isomere (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**). Dementsprechend lässt sich die Verdoppelung der Kohlenstoffresonanzen der CO<sub>trans</sub>- (224.97/224.78 ppm) wie der CO<sub>cis</sub>-Liganden (218.81/218.59 ppm) beobachten. Die Verdopplung von vier Signalen im Aromatenbereich des Spektrums ist den C-Atomen der Phenylengruppe zuzuordnen. Bei chemischen Verschiebungen zwischen 50 und 75 ppm treten die fünf Kohlenstoffatome des aliphatischen Zuckergerüsts in Resonanz. Die dem Sauerstoffatom angrenzende CH<sub>2</sub>-Gruppe zeigt ein zu tiefem Feld verschobenes C-Signal bei 68.65 ppm. Bis auf das C-Atom des endständigen CH<sub>3</sub>-Fragmentes (14.45 ppm), treten die weiteren sechs Kohlenstoffatome der Octylgruppe um 30 ppm in Resonanz.

Das ESI-Massenspektrum zeigt das Dimer zuzüglich eines Chloridions [2M + Cl]<sup>-</sup> sowie das [2M - H]<sup>-</sup>-Signal. Analog sind die Monomere zu beobachten [M + Cl]<sup>-</sup>, [M - H]<sup>-</sup> sowie die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden.

Die Hochauflösung des Signals [M + Cl]<sup>-</sup> mit *m/z* = 594.1199 stimmt mit der berechneten Masse (*m/z* = 594.1193) im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut überein.

Die Carbonylliganden des Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexes **21** zeigen im Infrarotspektrum die charakteristischen Wellenzahlen: 2054 cm<sup>-1</sup> (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1972 cm<sup>-1</sup> (sh, E), 1928 cm<sup>-1</sup> (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>).

### III.5.7 Aminolyse des Phenylcarbenkomplexes **16** mit *N*-methylierten D-*N*-Methylglucamin

Um die Wichtigkeit des N-H Protons von **17** und **18** bei der Bildung der Aggregate und Gelnetzwerke zu untersuchen, wurde des *N*-Methylderivat dargestellt. Die Deprotonierung des Stickstoffatoms in **17** mit verschiedenen Basen (Ammoniak in Methanol, Triethylamin, Natriummethanolat) und nachfolgende Methylierung *in situ* mit Methyljodid, Methyltriflat sowie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat blieb ohne Erfolg. Stets erhielt man Zersetzung. In den Aminocarbenkomplexen doniert das freie Elektronenpaar in das vakante p-Orbital des Carbenzentrums. Somit steht es für einen nukleophilen Angriff nur in sehr vermindertem Maße zur Verfügung. Dies zeigt sich auch in der erwähnten Bildung der *E/Z*-Isomere (**II.1.3.2.1**).

Die entsprechende Synthese zum *N*-methylierten Derivat gelang durch eine Aminolyse mit dem kommerziell erhältlichen *D*-*N*-Methylglucamin (Abbildung 115), so dass auf weitere Versuche der Deprotonierung und Methylierung des Komplexes **17** verzichtet wurde.

### III.5.7.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktion wird analog den beschriebenen Aminolysen durchgeführt (vgl. III.5.1). Jedoch handelt es sich um ein sekundäres Amin, welches äußerst schlecht reagiert. Infolge dessen wird die Reaktionszeit auf insgesamt 18 Stunden erhöht. Zudem lassen sich nur 31% Ausbeute erhalten.

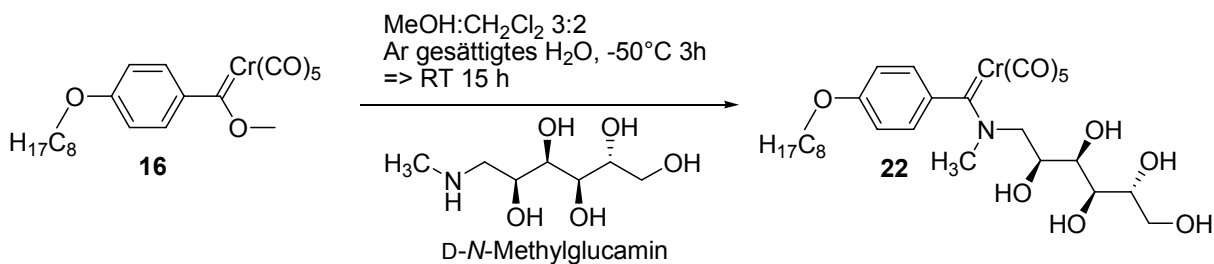


Abbildung 115: Aminolyse mit *D*-*N*-Methylglucamin

### III.5.7.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigen sich zwei Signale mit ortho-Kopplungsmuster bei 6.83 ppm und 6.72 ppm. Diese Resonanzen sind der Phenyleneinheit zuzuordnen. Die meta-Kopplung ist im Spektrum nicht aufgelöst. Das Singulett bei 4.11 ppm, dessen Integration drei ergibt, beweist das Vorhandensein der *N*-Methylgruppe. Zwischen 4.08-3.11 ppm lässt sich ein breites Multiplett den H-Atomen des Zuckergerüsts, sowie den Wasserstoffatomen der dem Sauerstoffatom benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe, zuordnen. Die Resonanzen der OH- und des NH-Protons verbreitern das Multiplett. Bei höherem Feld zwischen 1 und 2 ppm treten die weiteren H-Atome der Alkylkette in Resonanz. Das Signal mit Triplettaufspaltung bei 0.88 ppm repräsentiert die Wasserstoffatome der endständigen Methylgruppe.

Die Kohlenstoffatome in der näheren Umgebung des Aminocarbenkomplexzentrums zeigen aufgrund der Ausbildung von *E/Z*-Isomeren eine Signalverdopplung (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**). So treten zwei tieffeldverschobene Resonanzen für das Carbenkomplexxohlenstoffatom auf (274.65/273.47 ppm). Aufgrund der Geometrie im Molekül, sowie der Isomere lassen sich für die C-Atome der Carbonylliganden vier Signale beobachten: 225.65/225.58 ppm ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 218.83/218.78 ppm ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ). Weitere vier Resonanzen im Bereich zwischen 110 und 160 ppm sind der Phenyleneinheit zuzuordnen. Die Kohlenstoffatome C2, C3, C4 und C5 des aliphatischen Kohlenhydratderivats treten um 70 ppm in Resonanz, während die C1 Signale (51.41/50.16 ppm) bei höherem Feld beobachtbar sind. C6 zeigt aufgrund der Entfernung zum Carbenkomplexzentrum nur eine Resonanz bei 62.11 ppm. Im Vergleich zu den nicht Stickstoff methylierten Aminocarbenkomplexen **12-14**, **17-21** lässt sich nur für die Verbindung **22** ein weiteres Signal bei 45.42 ppm finden, welches auch mittels DEPT-Spektrum der N-CH<sub>3</sub>-Gruppe eindeutig zuzuordnen ist. Resonanzen um 30 ppm repräsentieren die C-Atome der Alkylkette, wobei die endständige Methylgruppe bei 14.71 ppm ein Signal aufweist.

Zur Messung der hochaufgelösten Masse wurde als Kalibriersubstanz Natriumformiat eingesetzt. Letzteres addiert im ESI-Massenspektrometer jedoch an die Substanz **22**. Entsprechend ist das Signal des Moleküls plus zwei Formiatmoleküle und eines Natriumkations  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na}]^+$  detektierbar, sowie die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden.

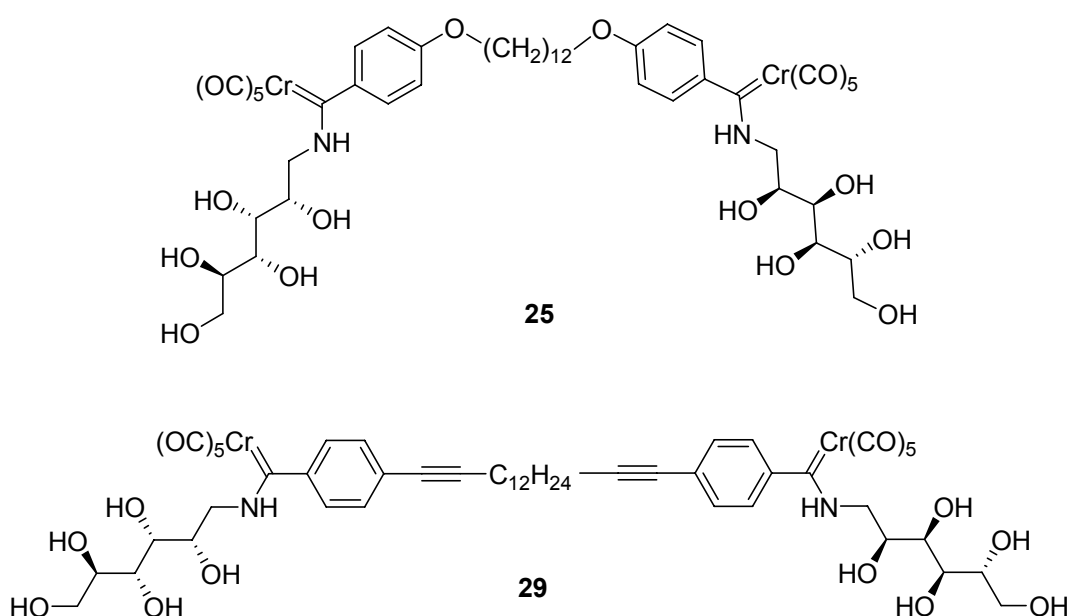
Die Hochauflösung des Molekülpeaks plus zwei Formiatmoleküle, eines Natriumkations, sowie minus CO  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na} - \text{CO}]^+$  ( $m/z = 688.1668$ ) stimmt mit der berechneten Masse überein.

Die Carbonylliganden zeigen im Infrarotspektrum die typischen Wellenzahlen der aminosubstituierten Pentacarbonylcarbenchrom-Komplexe 2053 cm<sup>-1</sup> (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1970 cm<sup>-1</sup> (sh, E), 1928 cm<sup>-1</sup> (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>).



### III.6 Übergangsmetall-Carbenkomplex-funktionalisierte Bolaamphiphile

Wie in II.3.11 gezeigt, weisen auch Bolaamphiphile Gelierungseigenschaften auf<sup>185</sup>. Aufgrund des amphiphilen Charakters der Übergangsmetallcarbenkomplexe **12**, **13**, **17** und **18** sowie deren Fähigkeit Lösungsmittel zu gelieren, wurden in dieser Arbeit analoge Carbenkomplex-funktionalisierte Bolaamphiphile **25** und **29** dargestellt.



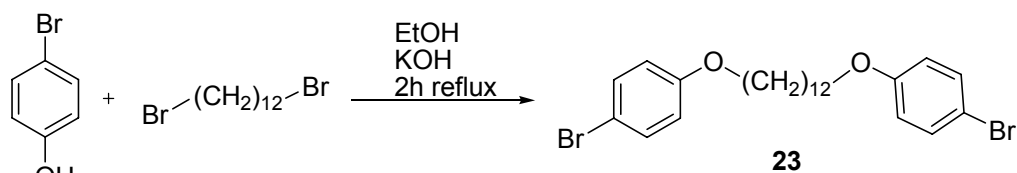
**Abbildung 116:** Übergangsmetallcarbenkomplex-funktionalisierte Bolaamphiphile

#### III.6.1 Synthese des 1,12-Dodecadiyl-bis-1',4'-oxyphenylen-substituierten Bisaminocarbenkomplexes **25**

Die Verbindung **25** lässt sich formal aus zwei verknüpften Molekülen der Verbindung **17** betrachten, wobei die Alkylkette nicht zu lang gewählt wurde. Somit bleibt der amphiphile Charakter erhalten und die Zielverbindung **25** wird nicht zu apolar. Es entsteht ein Übergangsmetall-funktionalisiertes Bolaamphiphil (**25**).

### III.6.1.1 Darstellung der 1,12-Dodecadiyl-bis-1',4'-oxyphenylen Einheit **23**

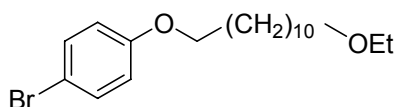
Zur Synthese des Bolaamphiphils **25** wurden zuerst die aromatischen Funktionen eingeführt. Dies geschieht mittels einer nukleophilen Substitution, bei der zwei Moleküle des deprotonierten 4-Bromphenols 1,12-Dibromdodecan angreifen.



**Abbildung 117:** Darstellung von 1,12-(Bis-p-bromphenoxy)dodecan **23**

#### III.6.1.1.1 Präparative Ergebnisse

Als Base zur Deprotonierung des 4-Bromphenols dient das aus dem Lösungsmittel Ethanol und Kaliumhydroxid entstandene Ethanolat. Nach zweistündigem Sieden unter Rückfluss und anschließendem Extrahieren erhält man 1,12-(Bis-p-bromphenoxy)octan in quantitativer Ausbeute. Bei dieser Reaktion erweist sich die Menge des eingesetzten 4-Bromphenols als äußerst wichtig. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten erhält man 1-[(4-Bromphenoxy)-12-ethoxy]dodecan (Abbildung 115) als Nebenprodukt.



**Abbildung 118:** 1-[(4-Bromphenoxy)-12-ethoxy]dodecan als unerwünschtes Nebenprodukt

Durch die Verwendung von 4,12 Äquivalenten 4-Bromphenol wird die unerwünschte Nebenreaktion aufgrund der erhöhten Konzentration zurückgedrängt. In der Reaktionsmischung lässt sich kein Nebenprodukt mehr nachweisen. Das überschüssige Bromphenol lässt sich bei der Aufarbeitung durch Waschen mit verdünnter Natronlauge deprotonieren und mit Wasser entfernen.

### III.6.1.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR zeigen zwei Dubletts von Dubletts, mit chemischen Verschiebungen im Aromatenbereich (7.21 ppm und 6.51 ppm), jeweils ortho- und para-Kopplung. Durch die Integration der Signale lassen sie sich den substituierten Aromaten zuordnen. Ein Triplett bei 3.49 ppm repräsentiert die Resonanzen der den Sauerstoffatomen benachbarten H-Atomen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Die weiteren Protonenresonanzen lassen sich den anderen Wasserstoffatomen der Dodecylkette zuordnen.

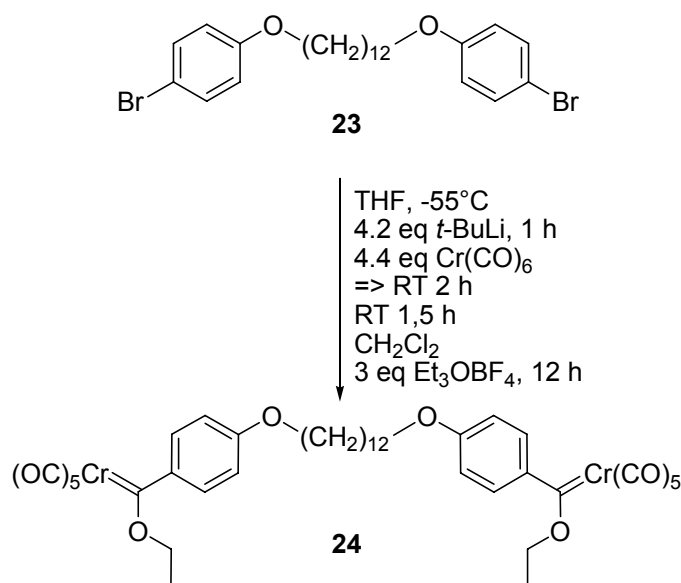
Die vier Signale im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, von denen zwei auf quartäre C-Atome hindeuten, sind den Phenyleneinheiten zuzuordnen. Die chemische Verschiebung von 113.32 ppm fällt für ein aromatisches Kohlenstoffatom relativ gering aus, lässt sich jedoch durch das an das C-Atom gebundene Bromatom erklären. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome, der zu den O-Atomen benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen lassen sich tieffeldverschoben bei 68.49 ppm finden. Die restlichen Signale im Bereich um 30 ppm lassen sich der aliphatischen Einheit zuordnen.

Zwei für die Verbindung sehr charakteristische Massen im EI-Massenspektrum sind der Molekülpeak und das Fragment, welches ein aromatisches System sowie die aliphatische Kette verloren hat.

Die hochaufgelöste Masse korreliert mit der Masse der Verbindung.

### III.6.1.2 Darstellung des Biscarbenkomplexes **24**

Als zweiter Schritt zur Synthese des Bolaamphiphils **25** folgt die Darstellung des Biscarbenkomplexes nach der *Fischer-Route* (II.1.3.1).



**Abbildung 119:** Synthese des Biscarbenkomplexes **24**

#### III.6.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Bei dem Produkt handelt es sich um einen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Carbenkomplex, so dass mit absoluten Lösungsmitteln und unter Argonatmosphäre gearbeitet werden muss. Da 1,12-(Bis-4-bromphenoxy)dodecan **23** bei der für die Lithiierung erforderlichen Temperatur von -55°C (um Nebenreaktionen zu vermeiden) nur geringfügig in Tetrahydrofuran löslich ist, wird die Reaktion in einem erheblich größeren Lösungsmittelvolumen durchgeführt. Es wird an zwei Positionen lithiiert, so dass 4.2 Äquivalente *t*-Butyllithium verwendet werden. Die lithiierte Verbindung ist orange-gefärbt. Nach Zugabe von Chromhexacarbonyl wird dieses beim Auftauen der Reaktionsmischung nukleophil angegriffen. Zur anschließenden O-Alkylierung wird hier in Dichlormethan mit dem kommerziell erhältlichen Ethyl-Meerweinsalz gearbeitet. Die anschließende Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Das Produkt ist ein orange-roter Feststoff.

### III.6.1.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die vier aromatischen H-Atome zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ihre Signale bei 7.78 ppm und 7.04 ppm. Das Aufspaltungsmuster (dd) zeigt jeweils ortho- und para-Kopplung. Ein Quartett (5.22 ppm), dessen Integrationsergebniss vier ist, lässt sich den Wasserstoffatomen der zum Carbenzentrum benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen zuordnen. Bei 4.13 ppm treten die  $\text{O-CH}_2$ -Protonen der Dodecyleneinheit in Resonanz. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.72 ppm sind die Signale beider endständiger Methylgruppen zu finden. Die restlichen Signale bei höherem Feld lassen sich den weiteren H-Atomen der Dodecyleneinheit zuordnen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist bei tiefem Feld das Carbenkohlenstoffsignal zu beobachten (339.93 ppm). Die Carbonylliganden zeigen, aufgrund der Symmetrie des Pentacarbonylcarbenkomplex-Fragments, zwei Signale bei 225.82 ppm ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ) und 218.57 ppm ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ). Die vier Resonanzen im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums sind den Phenyleneinheiten zuzuordnen. Ein zum tiefen Feld verschobenes C-Signal, beider zum Carbenkomplexzentrum benachbarten  $\text{O-CH}_2$ -Gruppen, ist bei 79.30 ppm beobachtbar. Die  $\text{O-CH}_2$ -Gruppen der Dodecyleneinheit zeigen eine chemische Verschiebung von 69.83 ppm. Die Kohlenstoffatome der verknüpfenden Alkylkette treten in Resonanz zwischen 27-31 ppm und die Signale der endständigen Methylgruppen sind bei 16.06 ppm zu finden.

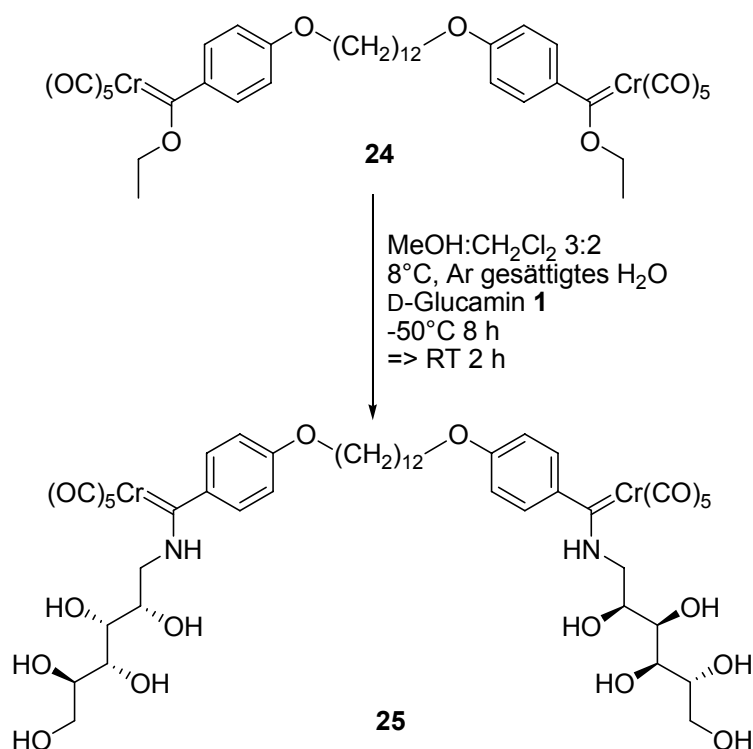
Das ESI-Massenspektrum, im negative Mode in Acetonitril zeigt den Molekülpeak plus  $\text{CN}^-$ . Letzteres greift am elektrophilen Kohlenstoffatom des Carbenkomplexes an und es entsteht der detektierbare negativ geladene Komplex. Auch die zu beobachtende Abspaltung des  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Fragmentes liefert eine im negative Mode nachweisbare Verbindung. Weiterhin lässt sich der sukzessive CO-Verlust verfolgen.

Eine Hochauflösung des negativ geladenen Komplexes  $[\text{M} + \text{CN}]^-$  korreliert mit der berechneten Masse.

Die Carbonylbanden des Infrarotspektrums ( $2057\text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{A}_1^1$ ),  $1951\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1943\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $\text{A}_1^2$ )) sind charakteristisch für einen Ethoxy-substituierten Pentacarbonylcarbenkomplex.

### III.6.1.3 Aminolyse zum Bolaamphiphil **25**

Im letzten Schritt zur Darstellung des metallorganischen Bolaamphiphils mit der verknüpfenden 1,12-Dodecyl-bis-1',4'-oxyphenyleneinheit ist die Aminolyse des Biscarbenkomplexes zu nennen.



**Abbildung 120:** Aminolysereaktion zum Bisaminocarbenchrom-Komplex **25**

#### III.6.1.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Aminolyse von **24** mit D-Glucamin folgt der in **III.5.1** beschriebenen Durchführung. Aufgrund der Aminolysereaktion an zwei Carbenkomplexzentren, musste die Reaktionszeit auf zehn Stunden erhöht werden sowie 2.5 Äquivalente des Aminozuckers eingesetzt werden. Es schließt sich eine säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel an. Der Bisaminocarbenkomplex **25** entsteht als gelber Feststoff.

### III.6.1.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt im Aromatenbereich zwei Signale bei 6.89 ppm und 6.77 ppm welche ortho- und meta-Kopplung zeigen. Die Integration deutet jeweils auf vier H-Atome. Entsprechend sind diese Resonanzen den Wasserstoffatomen der Phenyleneinheiten zuzuordnen. Das Triplett bei 3.92 ppm, dessen Integral vier ist, repräsentiert die H-Atome der den Sauerstoffatomen angrenzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Ein breites Multiplett zwischen 3.88-3.33 ppm ist den Wasserstoffatomen der aliphatischen Zuckergerüste zuzuordnen. Die OH- beziehungsweise NH-Signale erscheinen nicht im Spektrum, da ein H-D-Austausch mit dem Lösungsmittel ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) stattgefunden hat. Die weiteren H-Atome der Alkylkette treten zwischen 1 und 2 ppm in Resonanz.

Die Signale in der näheren Umgebung des Aminocarbenkomplexzentrums erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum verdoppelt. Dies zeigt das Auftreten der *E/Z*-Isomere (II.1.3.2.1 und III.3.2). Dementsprechend lassen sich zwei, zu tiefem Feld verschobene, Signale der Aminocarbenkomplex-Kohlenstoffatome finden (278.99/278.70 ppm). Die *trans* 225.21/225.13 ppm) und *cis* (219.20/218.93 ppm) ständigen Carbonylliganden zeigen jeweils zwei Resonanzen. Vier Signale im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums sind den Phenyleneinheiten zuzuordnen. Die tieffeldverschobenen Kohlenstoffatome C2, C2', C3, C3', C4, C4' und C5, C5' der aliphatischen Zuckergerüste treten um 70 ppm in Resonanz während C1, C1' chemische Verschiebungen von 54.43 ppm beziehungsweise 54.29 ppm aufweisen. Das C6- beziehungsweise C6'-Atom, welches vom Carbenkomplexzentrum weit entfernt ist, zeigt ein Signal bei 64.79 ppm. Die den Sauerstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen treten tieffeldverschoben bei 69.22 ppm in Resonanz. Signale um 30 ppm sind den weiteren C-Atomen der verknüpfenden Dodecyleneinheit zuzuordnen.

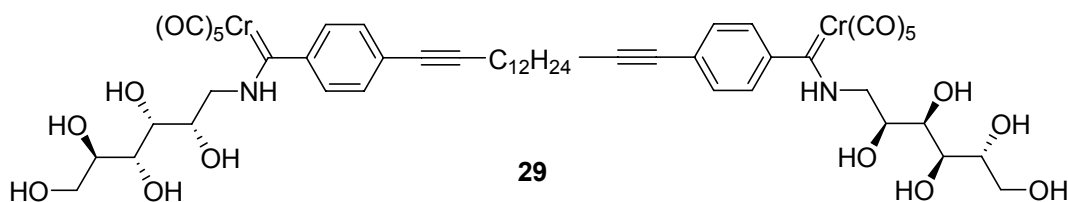
Das ESI-Massenspektrum im negative Mode zeigt den Molekülpeak plus Chlorid bei  $m/z = 1155$ . Das Intensitätsstärkste Signal zeigt das Molekül minus eines Protons. Zu beobachten ist auch die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden.

Die Hochauflösung des Intensitätsstärksten Signals  $[M - H]^-$  mit  $m/z = 1119.2362$  korreliert mit der berechneten Masse des Moleküls.

Die Carbonylbanden im Infrarotspektrum zeigen für einen Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplex typische Wellenzahlen bei  $2055\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1970\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1927\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.6.2 Synthese des 1,16-Bisphenylenhexadeca-1,15-diin-substituierten Bisaminocarben-Komplexes **29**

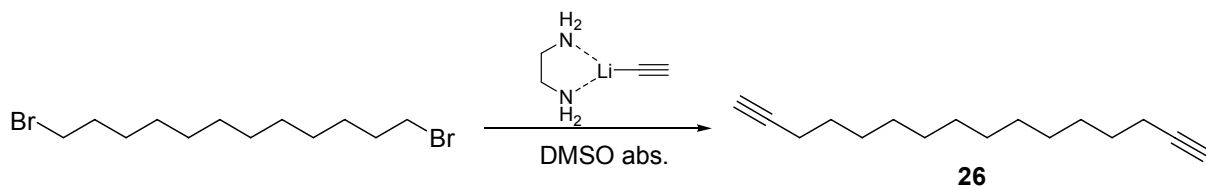
Bolaamphiphile bilden häufig lamellare Schichten. Aufgrund der Sauerstofffunktionen ist **25** jedoch gewinkelt, somit wird eine Ausbildung entsprechender Schichten nur schwierig zu realisieren sein. Um dies zu umgehen, wurde Verbindung **29** synthetisiert. In dieser ist die Alkylkette linear mittels Alkineinheiten mit den Aromaten verknüpft (Abbildung 121). Somit könnte die lamellare Anordnung der Moleküle erleichtert werden.



**Abbildung 121:** 1,16-Bisphenylenhexadeca-1,15-diin-substituierter Bisaminocarbenchrom-Komplex **29**

#### III.6.2.1 Darstellung der verknüpfenden Bisalkinkette **26**

Im ersten Schritt zur Synthese von **29** wurde die mit terminalen Dreifachbindungen funktionalisierte Kohlenwasserstoffkette dargestellt.



**Abbildung 122:** Darstellung von 1,15-Hexadecadiin **26**



### III.6.2.1.1 Präparative Ergebnisse

Für die Darstellung des Bisalkins **26**, lässt sich durch die Verwendung von kommerziell erhältlichem, mit Ethylendiamin stabilisiertem, Lithiumacetylid 1,12-Dibromdodecan nukelophil angreifen. Von entscheidender Bedeutung ist die Wahl des Lösungsmittels. Aufgrund der Löslichkeit des Lithiumacetylids muss es polare Eigenschaften aufweisen, darf jedoch aufgrund der Reaktivität nicht protisch sein. Als hervorragend geeignetes Solvens zeigte sich Dimethylsulfoxid. Dieses muss wasserfrei sein, denn geringe Wasserspuren reagieren sofort mit der lithiumorganischen Verbindung. Für den Austausch beider Bromsubstituenten werden vier Äquivalente des Acetylids eingesetzt. Aufgrund der extrem hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Reagenzes ist ein Überschuss für den erzielten quantitativen Umsatz von Nöten. Die Reaktion wird mit Hilfe eines Kühlgerätes knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Dimethylsulfoxid bei 19-20°C durchgeführt. Nach fünfstündigem Rühren wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Petrolether 40/60 extrahiert und mit Wasser gewaschen, so dass sich das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid und weitere Hydrolyseprodukte in der wässrigen Phase befinden. Nach Entfernen des Petrolethers 40/60 und minimaler Reste von Dimethylsulfoxid im Vakuum lässt sich ein weißer Feststoff erhalten.

Die nukleophile Reaktion mit Ethylendiamin stabilisiertem Lithiumacetylid erweist sich als ein nützliches Verfahren für schwierig zugängliche und kommerziell nicht erhältliche terminale Alkine. Sie verläuft, aufgrund der sehr guten Nukleophilie, innerhalb kurzer Zeit und im beschriebenen Fall in quantitativer Ausbeute.

### III.6.2.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

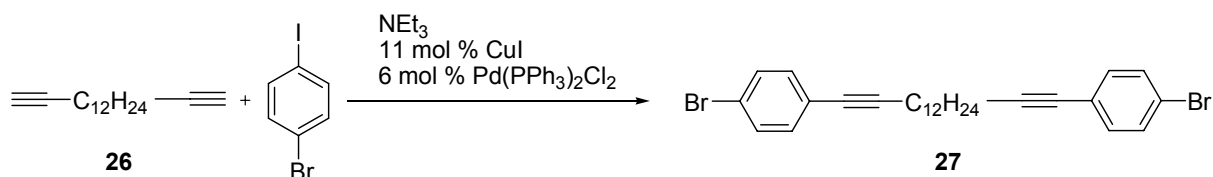
Das  $^1\text{H}$ -NMR lässt sich eindeutig dem 1,15-Hexadecadiin zuordnen. Die Resonanz bei 2.10 ppm zeigt die vier Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die den Dreifachbindungen benachbart sind. Die Triplettaufspaltung (2.65 Hz) der Protonen bei einer Verschiebung von 1.86 ppm zeigt die Kopplung der terminalen Protonen über die Dreifachbindung mit den entsprechenden  $\text{CH}_2$ -

Wasserstoffatomen. Die weiteren Resonanzen bei höherem Feld lassen sich den H-Atomen der Alkylkette zuordnen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigen die Verschiebungen von 84.71 ppm beziehungsweise 67.99 ppm die Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen. Es handelt sich um ein symmetrisches Molekül, so dass nur zwei Signale erscheinen. Im Bereich der Alkylgruppen lassen sich sechs Signale, den zwölf Atomen der Alkylkette zuordnen.

### III.6.2.2 Sonogashira-Reaktion zur Bisphenylen substituierten Bisalkineinheit **27**

Der nächste Schritt zur Darstellung des Bolaamphiphils **29** besteht in der Verknüpfung der Bisalkinkette mit den entsprechenden aromatischen Einheiten. Ausgezeichnet eignet sich hierfür die *Sonogashira*-Kupplung.<sup>34</sup>



**Abbildung 123:** Sonogashira-Reaktion zum 1,16-Bis(4-bromphenyl)hexadeca-1,15-diin **27**

#### III.6.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Im ersten Schritt findet die oxidative Addition des 1-Brom-4-iodBenzens selektiv an Position vier (Iod-substituiertes C-Atom), an den *in situ* reduzierten Palladiumkomplex statt. Der Kupplungspartner, das Alkin, ist relativ acide. Es wird *in situ* durch Triethylamin deprotoniert. Das resultierende Anion wird durch Kupfer(I) komplexiert. Es folgt die Transmetallierung auf Palladium und Regeneration eines Kupfer(I) Halogenids. Nach Isomerisierung findet die reduktive Eliminierung zum Endprodukt statt, wobei der Palladium(0)-Komplex regeneriert wird und den nächsten Katalysezyklus startet. Durch entsprechende Stöchiometrie findet die Kupplung an beiden Alkineinheiten statt und es lässt sich **28** in guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion wird nicht bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so dass selektiv nur die Iod-substituierten  $\text{sp}^2$ -

Kohlenstoffatome die Kupplung eingehen. Um Reaktionen mit Luftsauerstoff auszuschließen, wird unter Argonatmosphäre gearbeitet. Die Reaktion wird mit der Base Triethylamin als Reagenz und Lösungsmittel durchgeführt. Wie Vergleichsexperimente zeigten ist das nicht absolute Amin für die Reaktion vollkommen ausreichend. Nach vierstündigem Rühren wird filtriert, das Gemisch säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt und man erhält einen weißen kristallinen Feststoff.

#### III.6.2.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Zwei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR, deren Integration jeweils vier H-Atome ergibt, zeigen ortho und para Kopplungen. Somit lassen sich die Phenyleneinheiten zuordnen. Die Integration des Triplets bei 2.30 ppm ergibt vier H-Atome, welche den zu den Dreifachbindungen benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen zuzuordnen sind. Die restlichen Signale bei höherem Feld repräsentieren die weiteren Wasserstoffatome der Dodecyleneinheit.

Vier Kohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR, von denen zwei auf quartäre C-Atome hindeuten, lassen sich den Phenylenbausteinen zuordnen. Die Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen zeigen tieffeldverschobene Resonanzen bei 91.78 ppm und 79.59 ppm. Die restlichen Signale bei höherem Feld sind den aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Protonen zuzuordnen.

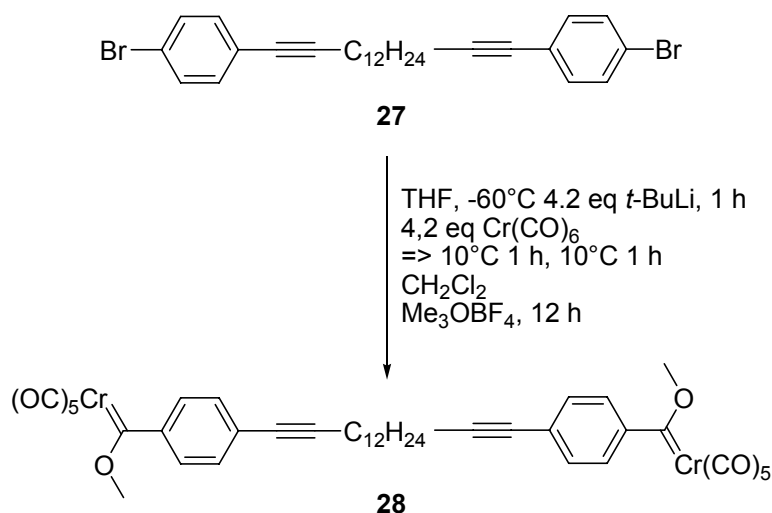
Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak als intensivstes Signal. Es lassen sich viele weitere Fragmente der Verbindung erkennen die aus der sukzessiven Abspaltung der einzelnen Molekülteile resultieren.

Die Masse des hochaufgelösten Molekülpeaks korreliert mit der berechneten Masse von 1,16-Bis(4-bromphenyl)hexadeca-1,15-diin **27**.

Die erfolgreiche *Sonogashira*-Reaktion wurde auch mittels Elementaranalyse bestätigt.

### III.6.2.3 Darstellung des Biscarbenkomplexes **28**

Für die Darstellung des metallorganischen Bolaamphiphils **29** folgt als nächster Schritt die Synthese des Biscarbenkomplexes analog der *Fischer Route* (II.1.3.1).



**Abbildung 124:** Synthese des Biscarbenkomplexes **28**

#### III.6.2.3.1 Präparative Ergebnisse

Zur Synthese wird unter Argonatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln gearbeitet. Um nicht erwünschte Säure-Base Reaktionen auszuschließen wird mit *t*-Butyllithium bei -60°C lithiiert. Hier findet eine Bislithiierung statt, deshalb müssen 4.2 Äquivalente *t*-Butyllithium verwendet werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **27** in Tetrahydrofuran bei -60°C muss in einem größeren Lösungsmittelvolumen gearbeitet werden. Das Acylmetallat bildet sich nach Zugabe von Chromhexacarbonyl. Die dunkelrote Mischung wird in Dichlormethan mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat alkyliert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch unter Argon und gekühlt an Kieselgel. Das Produkt ist ein roter Feststoff.

### III.6.2.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

Im  $^1\text{H}$ -NMR liefert die Integration beider aromatischer Signale bei 7.37 ppm und 7.24 ppm jeweils vier H-Atome, und die Aufspaltungsmuster zeigen ortho- und para- Kopplungen. Somit können die Phenyleneinheiten eindeutig zugeordnet werden. Ein Singulett (4.32 ppm) mit einem Integral von drei, entsteht durch Resonanz der H-Atome der Methoxygruppen. Die Wasserstoffatome der Alkylkette, welche den Dreifachbindungen benachbart sind, treten bei 2.82 ppm in Resonanz. Das Ergebnis der Integration beider Multipletts bei 1.63 ppm und 1.36 ppm zeigt 20 H-Atome. Somit sind diese Signale den weiteren Alkyl- $\text{CH}_2$ -Einheiten zuzuordnen.

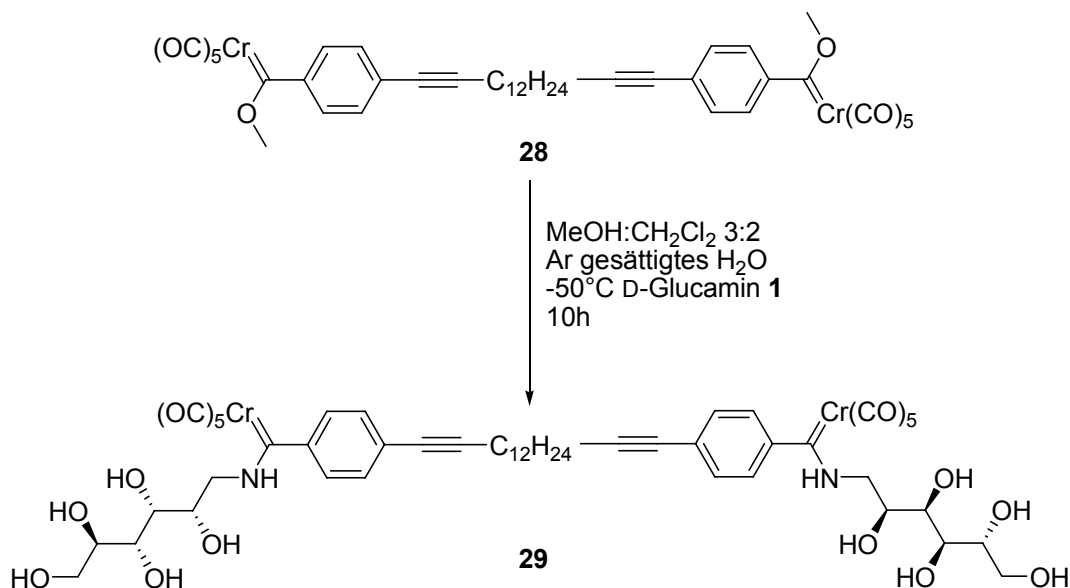
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt bei 381.10 ppm das Carbenkohlenstoffsignal. Diesem folgend, lassen sich die Resonanzen bei 219.15 ppm und 214.70 ppm den Carbonylliganden zuordnen. Zu beobachten sind vier Signale im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR, welche eindeutig die C-Atome der Phenyleneinheiten repräsentieren. Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen befinden sich erwartungsgemäß tieffeldverschoben bei 92.93 ppm sowie 83.25 ppm. Eine Resonanz bei 69.41 ppm ist den Methoxygruppen zuzuordnen. Signale zwischen 20-30 ppm zeigen die restlichen C-Atome der Alkylgruppe.

Im Fast-Atom-Bombardment Massenspektrum ist der Molekülpeak nach Abspaltung eines Carbonylliganden zu sehen. Weitere Massenpeaks sind durch sukzessive Abspaltung der CO-Liganden detektierbar. Auch die Chromabspaltung lässt sich beobachten.

Im Infrarotspektrum sind die typischen Carbonylbanden des Methoxy-substituierten Carbenkomplexes zu sehen:  $2062\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1955\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1941\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.6.2.4 Darstellung des Bisaminolyseproduktes als Bolaamphiphil **29**

Als letzter Schritt zur Synthese des metallorganischen Bolaamphiphils **29** erfolgt die Aminolyse-Reaktion mit dem aliphatischen Desoxyaminosucker D-Glucamin.



**Abbildung 125:** Aminolysereaktion des Biscarbenkomplexes **28** zum metallorganischen Bolaamphiphil **29**

#### III.6.2.4.1 Präparative Ergebnisse

Die Aminolyse von **28** mit D-Glucamin **1** lässt sich analog der in Abschnitt **III.5.1** sowie **III.3.1** beschriebenen Reaktion durchführen, jedoch mit 2.5 Äquivalenten des Aminosuckers. Die Reaktion findet an beiden reaktiven Zentren statt, so dass die Reaktionszeit auf zehn Stunden erhöht wurde. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel, unter Kühlung und Argonschutzgas erhält man das metallorganische Bolaamphiphil **29** als orangen Feststoff.

### III.6.2.4.2 Spektroskopische Ergebnisse

Die Auswertung der NMR Spektren zeigt die erfolgreiche Bisaminolyse des Biscarbenkomplexes.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt im aromatischen Bereich zwei Signale (7.38 ppm und 6.80 ppm) mit einem Dublett von Dublett Kopplungsmuster. Die Integration ergibt jeweils vier. Diesen Resonanzen sind den Protonen der Phenyleneinheiten mit ortho und meta Kopplung eindeutig zuzuordnen. Das breite Multiplett, mit einem Integral von 16, bei 4.16-3.32 ppm repräsentiert die Protonen des Zuckergerüsts. Die Verbindung **29** wurde in deuteriertem Methanol gelöst und vermessen, so dass ein H-D-Austausch der OH- und NH-Protonen stattgefunden hat. Die tieffeldverschobenen Wasserstoffatome, der den Dreifachbindungen benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen, treten bei 2.39 ppm in Resonanz und zeigen die erwartete  $^3\text{J}$ -Kopplung mit den angrenzenden H-Atomen. Die weiteren Signale bei höherem Feld lassen sich den Protonen der Dodecyleneinheit zuordnen.

Aufgrund der im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zu beobachtenden Signalverdoppelung der sich nahe zum Aminocarbenkomplexzentrum befindenden C-Atome liegen auch hier die *E/Z*-Isomere vor (II.1.3.2.1 und III.3.2). Diese  $^{13}\text{C}$ -Resonanz liegt im Vergleich zum Biscarbenkomplex **28** bei einer niedrigeren chemischen Verschiebung (277.16/274.64 ppm). Dies lässt sich mit der besseren Donorfähigkeit der Stickstoffatome erklären. Die C-Atome der Carbonylliganden zeigen für die *trans* (225.28/225.14 ppm) und *cis* (219.01/218.80 ppm) Geometrie jeweils die beschriebene Signalverdoppelung. Vier verdoppelte Resonanzen im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums sind den Phenyleneinheiten zuzuordnen. Die Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen zeigen Signale bei 91.36 ppm und 81.46 ppm. Die Atome C2-C5 beziehungsweise C2'-C5', der aliphatischen Aminosuckergerüste treten um 70 ppm in Resonanz. Für die von den Aminocarbenzentren weit entfernten C6-, C6'-Atome lässt sich ein Signal bei 64.89 ppm beobachten, während C1 und C1' eindeutig die Verdoppelung zeigt (58.22/54.75 ppm). Die weiteren Resonanzen bei höherem Feld sind der Dodecylengruppe zuzuordnen.

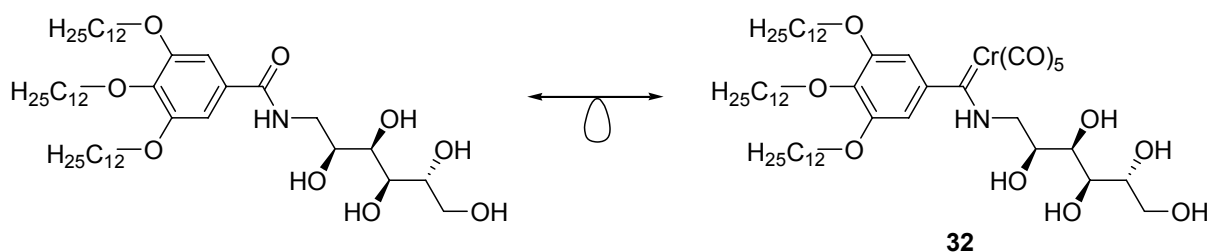
Das Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , wie auch den Verlust eines Pentacarbonylchrom-Fragmentes  $[\text{M} + \text{H} - 5\text{CO} - \text{Cr}]^+$

in sehr geringer Intensität. Weiterhin lässt sich der Verlust weiterer CO-Liganden, der Aminozucker, der Phenyleneinheiten sowie auch die Fragmentierung der Alkyleinheit beobachten.

Das Infrarotspektrum zeigt die für Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexe charakteristischen CO-Banden:  $2054\text{ cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ),  $1986\text{ cm}^{-1}$  (sh, E),  $1925\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.7 Synthese des Kohlenhydrat-funktionalisierten Tri-dodecyloxyphenyl-Aminocarben-Komplexes **32**

Die Löslichkeits- und somit auch Gelierungseigenschaften werden neben den polaren Einheiten auch durch die Länge der Alkylkette der synthetisierten Aminocarbenkomplexe kontrolliert. Der von *Beginn* et al.<sup>183</sup> synthetisierte organische Gelator (Abbildung 126) ist aus drei Dodecyleinheiten, einem aromatischen Teil sowie einem aliphatischen Zuckergerüst, welches über ein Carbonsäureamid angeknüpft ist, aufgebaut. Ausgehend vom Isolobalprinzip (II.1.3.2.1) konnte dieser Gelator mit längeren Alkyleinheiten mit einem Pentacarbonylchromfragment „versehen werden“. Somit ließ sich im Rahmen dieser Arbeit ein entsprechender metallorganischer Komplex darstellen. Dem Isolobalprinzip folgend wurde bereits erfolgreich der erste metallorganische Gelator dargestellt (II.4, Abbildung 79).



**Abbildung 126:** Isolobalbeziehung zwischen dem System von *Beginn* et. al.<sup>183</sup> und dem Amphiphil **32**

Zweckmäßigerweise startet die Synthese mit einem entsprechend substituierten Aromaten. Nach der dreifachen Alkylierung wird mittels der *Fischer*-Route der Carbenkomplex dargestellt. Durch Aminolyse lässt sich das erwünschte Molekül **32** erhalten. Im Folgenden werden die einzelnen Reaktionsschritte beschrieben.

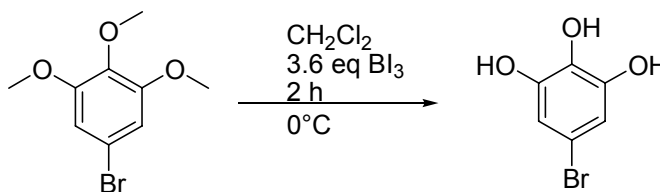


### III.7.1 Darstellung des Trialkyloxybrombenzens **30**

Das kommerziell erhältliche 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzen weist für die Synthese von **32** ein nützliches Substitutionsmuster auf. Das demethylierte 5-Brom-1,2,3-trihydroxybenzen ist jedoch nicht erhältlich. So muss entsprechend vom methylierten Edukt ausgegangen werden und nach Demethylierung mit Dodecylbromid alkyliert werden (Abbildung 128).

#### III.7.1.1 Präparative Ergebnisse

Für die Entfernung der Methylgruppen zu freien Hydroxyfunktionen am Aromaten erwies sich die starke Lewis Säure Bortriiodid als ein hervorragendes Reagenz (Abbildung 127).



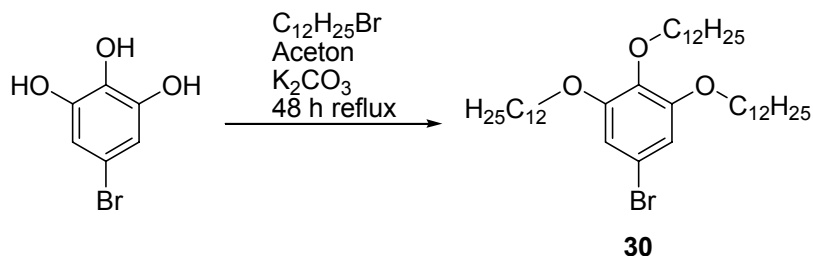
**Abbildung 127:** Demethylierung von 5-Brom-1,2,3-trimethoxybenzen

Diese Borverbindung wurde unter Argonatmosphäre aus Lithiumborhydrid und Iod in absolutem Petrolether nach der Literaturvorschrift<sup>205</sup> dargestellt. Das kommerziell erhältliche Bortriiodid erwies sich als wenig geeignet. Mit diesem ließ sich nur sehr wenig Demethylierungsprodukt erhalten.

Dieses Bortrihalogenid ist extrem hydrolyseempfindlich, so dass auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden muss und unter Argonatmosphäre gearbeitet wird. Entstandene Iodreste werden mit Natriumthiosulfat reduziert. Der resultierende bräunliche Feststoff enthält geringe Mengen Edukt. Da dieses in der folgenden Alkylierung jedoch nicht reagiert, wird auf weitere Aufreinigungen (zum Beispiel säulenchromatographisch) verzichtet und das Produkt direkt für die nächste Reaktion eingesetzt.

Die Einführung der drei Dodecylreste gelingt mittels nukleophiler Substitution von 1-Bromdodecan an 5-Brom-1,2,3-trihydroxybenzen. Zur Deprotonierung der

sauren Trihydroxyverbindung reicht der Einsatz von Kaliumcarbonat als Base. Für die Substitutionsreaktion wurde als polares aprotisches Lösungsmittel Aceton gewählt, in welchem auch das Edukt gut löslich ist (Abbildung 128).



**Abbildung 128:** Alkylierung zum 5-Brom-1,2,3-tri(dodecyloxy)benzen **30**

Nach 48 stündigem Sieden unter Rückfluss wird filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und in Dichlormethan aufgenommen. Durch anschließendes Waschen mit fünf prozentiger Natronlauge und Wasser lassen sich Verunreinigungen entfernen. Zur weiteren Reinigung wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen leicht gelblichen Feststoff.

### III.7.1.2 Spektroskopische Ergebnisse

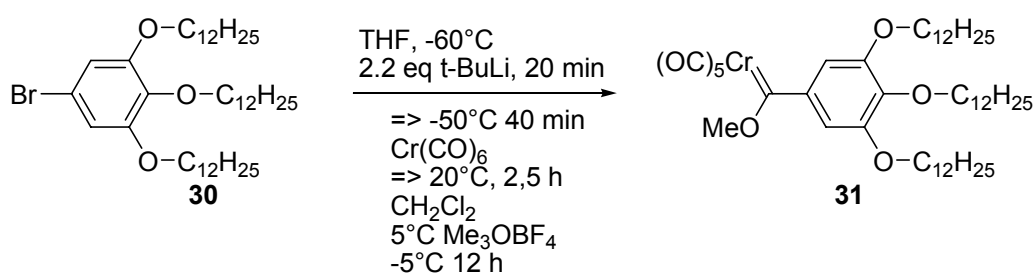
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt im Aromatenbereich ein Signal bei 6.67 ppm dessen Integration auf zwei H-Atome deutet. Somit ist der aromatische Teil der Verbindung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zugeordnet. Ein Multiplett, welches durch Resonanz von sechs Protonen bei 3.93 ppm zu beobachten ist, repräsentiert die den O-Atomen benachbarten Wasserstoffatome. Bei höherem Feld sind die Signale der Alkyl-H-Atome zu finden, wobei das Triplett bei 0.88 ppm den endständigen Methylgruppen zuzuordnen ist.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigt die zu erwartenden vier Signale im Aromatenbereich. Die zu höherem Feld verschobene Kohlenstoffresonanz (115.53 ppm) ist dem bromsubstituierten, die kleineren Signale den quartären C-Atomen zuzuordnen. Die chemische Verschiebung bei 69.26 ppm repräsentiert die entschirmten Kohlenstoffatome der O-CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die Resonanzen zwischen 14 -35 ppm sind den Alkylkohlenstoffatomen zuzuordnen, wobei die endständigen Methylgruppen bei 14.10 ppm ihr Signal zeigen.

Das Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak  $[M + H]^+$ , sowie die Bromabspaltung. Weiterhin lässt sich der sukzessive Verlust der drei Dodecyleinheiten verfolgen.

Die prozentuale Verteilung der verschiedenen Atome der Verbindung **30** konnte mittels Elementaranalyse eindeutig bestätigt werden.

### III.7.2 Darstellung des Pentacarbonyl(methoxycarben)chromkomplexes **31**



**Abbildung 129:** Synthese von Pentacarbonyl[methoxy-1-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)carben]chrom(0) **31**

#### III.7.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Darstellung der Verbindung **31** gelingt in guten Ausbeuten mittels der *Fischer-Route* (II.3.1). Aufgrund der apolaren Alkylketten erweist sich **30** bei  $-60^\circ\text{C}$  als nur mäßig löslich in Tetrahydrofuran. Versuche der Lithiierung mit  $t$ -Butyllithium in diesen heterogenen Reaktionsgemischen blieben erfolglos. Durch Verwendung einer erheblich größeren Menge Lösungsmittels lässt sich **32** lösen und erfolgreich lithiieren. Nach Zugabe von Chromhexacarbonyl, erwärmen auf Raumtemperatur und anschließende Alkylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat erhält man **31**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung, unter Argon und Kühlung, liefert die gewünschte Verbindung als orangen Feststoff.

### III.7.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

Das  $^1\text{H}$ -NMR Signal der zwei aromatischen Protonen liegt bei 7.00 ppm, wobei die meta-Kopplung nicht aufgelöst ist. Die Resonanzen bei 4.21 ppm und 3.91 ppm mit Triplettaufspaltung repräsentieren die H-Atome der den Sauerstoffatomen benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Ein Singulett bei 4.10 ppm ist den Wasserstoffatomen der Methoxygruppe zuzuordnen. Weitere Protonen der Alkylgruppen zeigen Signale bei höherem Feld (1.71 ppm, 1.59 ppm, 1.43 ppm, 1.30 ppm). Die endständigen H-Atome der Alkylketten treten bei 0.93 ppm in Resonanz.

Das Carbenkohlenstoffsignal findet sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei tiefem Feld (344.82 ppm). Bei 224.45 ppm und 217.68 ppm treten die C-Atome der Carbonylliganden in Resonanz. Vier Signale im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lassen sich dem Aromatengerüst zuordnen. Die Kohlenstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen, welche den Sauerstoffatomen benachbart sind, zeigen zwei Signale bei 74.09 ppm und 69.80 ppm. Eine chemische Verschiebung von 67.18 ppm ist dem C-Atom der Methoxygruppe zuzuordnen. Die Signale bei höherem Feld zwischen 20-30 ppm repräsentieren die Alkyl-Kohlenstoffatome. Bei 14.76 ppm treten die C-Atome der endständigen Methylgruppen in Resonanz.

Im Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum lässt sich der Molekülpeak minus der fünf Carbonylliganden eindeutig identifizieren. Auch die Abspaltung von Chrom sowie der Methoxygruppe sind zu finden. Im Folgenden kann die sukzessive Fragmentierung der Alkylgruppen beobachtet werden.

Das IR-Spektrum der Verbindung **31** zeigt die charakteristischen Banden für einen methoxyfunktionalisierten Pentacarbonylcarbenchrom-Komplex: 2059  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $A_1^1$ ), 1953  $\text{cm}^{-1}$  (sh, E), 1943  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $A_1^2$ ).

### III.7.3 Aminolysereaktion zum Amphiphil **32**

Die Darstellung der Verbindung **32** gelang über eine Aminolysereaktion von **31** mit D-Glucamin **1**.

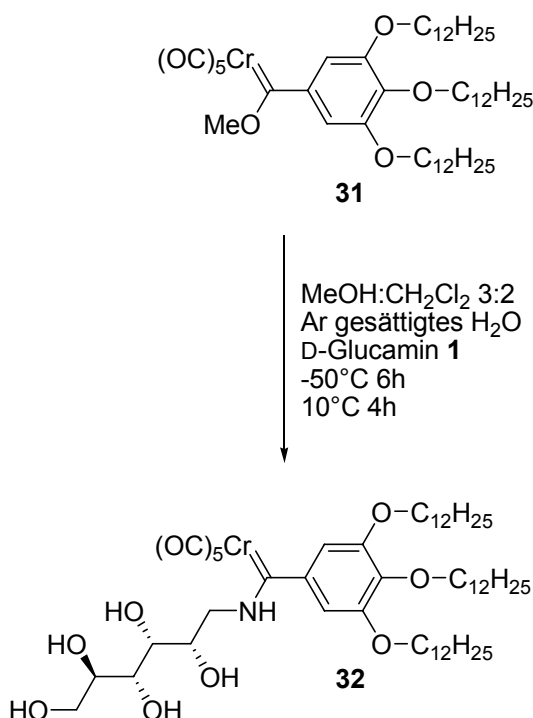


Abbildung 130: Aminolysereaktion zur Synthese von **32**

#### III.7.3.1 Präparative Ergebnisse

Diese Aminolysereaktion wird analog der in Abschnitt **III.3.1** und **III.5.2** beschriebenen Methode durchgeführt. Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit von **31** musste in einem größeren Lösungsmittelvolumen gearbeitet werden. Des Weiteren wurde die Reaktionszeit erhöht.

#### III.7.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

Das  $^1\text{H}$ -NMR zeigt zwei breite Signale bei 10.65 ppm und 10.11 ppm. Diese beiden repräsentieren das NH-Proton, denn es handelt sich bei Verbindung **32** um *E/Z*-Isomere (**II.1.3.2.1** und **III.3.2**). Ein Singulett mit nicht aufgelöster ortho-Kopplung, dessen Integration zwei ergibt, ist beiden H-Atomen des Aromaten

zuzuordnen. Das breite Multiplett zwischen 4.78–3.46 ppm zeigt die Signale der Wasserstoffatome des Zuckergerüsts. Die Verbindung wurde in deuteriertem Aceton gelöst und gemessen, so dass bei dieser chemischen Verschiebung auch die OH-Protonen in Resonanz treten. Des Weiteren sind auch die H-Atome der O-CH<sub>2</sub>-Gruppen diesen Signalen zuzuordnen. Bei höherem Feld sind Resonanzen beobachtbar, die die Alkylprotonen repräsentieren. Das Signal der H-Atome der endständigen Methylgruppen (0.89 ppm) zeigt wie erwartet eine Tripletttaufspaltung und dessen Integration ergibt neun.

Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum sind vor allem die Signale, welche dem Aminocarbenzentrum benachbart sind, verdoppelt. Dies lässt sich mit dem Vorliegen der *E/Z*-Isomere erklären. Das Carbenkohlenstoffsignal (275.94 ppm beziehungsweise 272.47 ppm) zeigt aufgrund besserer Donor Eigenschaften des Stickstoffatoms, im Vergleich mit dem Methoxy-substituierten Carbenkomplex **31**, eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld. Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum sind um 220 ppm die Resonanzen der fünf Carbonylliganden zu erkennen. Aufgrund ihrer Symmetrie, wie auch der *E/Z*-Isomere, sind vier Signale zu beobachten. Die vier Signale (beziehungsweise acht) im Bereich zwischen 155–100 ppm sind dem aromatischen Gerüst zuzuordnen. Um 70 ppm lassen sich die chemischen Verschiebungen der C-Atome des Zuckergerüsts finden, wobei C1 um 56 ppm und C6 bei 65.28 ppm in Resonanz treten. Ab C5 des aliphatischen Kohlenhydrates findet man keine Verdoppelung der Signale mehr. Ab hier ist der Effekt der *E/Z*-Isomerie nicht mehr ersichtlich. Auch die zu tiefem Feld verschobenen Kohlenstoffatome der O-CH<sub>2</sub>-Gruppen zeigen nur eine <sup>13</sup>C-Resonanz. Die Signale bei höherem Feld sind den Alkyl-C-Atomen zuzuordnen, wobei die drei endständigen Methylgruppen bei 14.99 ppm in Resonanz treten.

Der Molekülpeak im Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum ist von geringer Intensität. Es lässt sich jedoch die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden sowie des Chroms verfolgen. Auch ist die Abspaltung verschiedener Alkylfragmente zu sehen.

Das Infrarotspektrum zeigt die typischen Banden bei charakteristischen Wellenzahlen für einen Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplex: 2055 cm<sup>-1</sup> (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1978 cm<sup>-1</sup> (sh, E), 1927 cm<sup>-1</sup> (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>).

### III.8 Untersuchungen zur Gelbildung mit Carbenkomplex-Amphiphilen

Im Folgenden wurden verschiedene Methoden sowie sich ergänzende spektroskopische Verfahren verwendet, um die Eigenschaften und das Gelierungsvermögen der metallorganischen Verbindungen zu untersuchen. Somit war es möglich, Struktur-Gelbildungs-Korrelationen abzuleiten, die gebildeten Netzwerke und Aggregate zu charakterisieren und Aggregationsmodelle vorzuschlagen. Als Methoden, die erheblich zum Verständnis beitrugen, sind neben der Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperatur ( $T_{\text{Gel}}$ )<sup>7,206</sup> vor allem die Transmissions- (TEM) und Cryo-Rasterelektronenmikroskopie (Cryo-SEM), die Rasterkraftmikroskopie (AFM), circulardichroistische Untersuchungen, NMR-Experimente und das Small Angle X-ray Scattering (SAXS) zu nennen.

#### III.8.1 Untersuchungen an den aliphatischen Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexen (**12**, **13**, **14**)

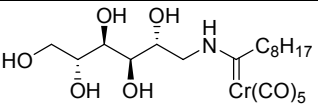
##### III.8.1.1 Gelierungseigenschaften

Die Verbindungen **12** (D-Glucamin-Derivat), **13** (D-Galactamin-Derivat) und **14** (D-Mannamin-Derivat) wurden auf Ihre Gelierungseigenschaften untersucht. Der verwandte metallorganische niedermolekulare Pentacarbonyl[(*N*-*n*-octylamino)-D-glucopentahydroxyhex-1-yliden]chrom-Komplex<sup>7</sup> (Abbildung 71 links) geliert aromatische und chlorierte Lösungsmittel. Durch die Synthese verschiedener Derivate kann der Einfluss der Konfiguration der Zuckereinheiten sowie die Anzahl der Hydroxyfunktionen auf die Gelierungseigenschaften untersucht werden (Zusammenhang der Molekülstruktur und der Gelbildungseigenschaften siehe III.8.2.1 und III.8.2.2). Entsprechend werden die für die Gelbildung benötigten Mengen der Verbindungen **12-14** unter Argonatmosphäre, zumeist in der Handschuhbox, in einem verschließbaren Probengefäß eingewogen und die getrockneten aromatischen und chlorierten Lösungsmittel hinzugefügt. Um auch die Lösungseigenschaften in polareren





**Tabelle 3:** Gelierungseigenschaften des D-Mannamin-Derivats **14**

 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	
Lösungsmittel	<sup>a</sup>
Hexan	p
Benzen	l
Toluen	l
Chloroform	l
Dichlormethan	l
Methanol	l

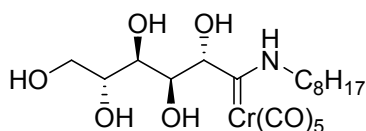
<sup>a</sup> l: löslich, p: präzipitiert

In Tetrachlorkohlenstoff zersetzen sich jedoch die Pentacarbonylaminocarben-chrom-Komplexe, was sich mit Spuren von eventuellen Chlorradikalen erklären lässt. Gerade in Dichlormethan und Chloroform zeigt sich für die critical gelation concentration *cgc* (Konzentration, bei der gerade noch ein Gel erhalten wird) eine starke Abhängigkeit von der Qualität der verwendeten Lösungsmittel: Nur bei Verwendung getrockneter und vor Verwendung destillierter Solventien erhält man stabile Gele bei geringeren *cgc*s. Beim D-Glucamin-Derivat **12**, in Chloroform gelöst, dauert es bis zum Eintreten der Gelierung mehrere Stunden; in Dichlormethan bildet es erst bei Konzentrationen ab zwei Gewichtsprozent stabile Gele. Ab 1.8 Gewichtsprozent erhält man eine hochviskose Masse mit verringerten Fließeigenschaften. Im Vergleich dazu bilden sich Gele des D-Galactamin-funktionalisierten Carbenkomplexes innerhalb 30 Minuten in den entsprechenden Lösungsmitteln (Tabellen 1 und 2). Alle gebildeten Gele sind leicht transparent, gelblich gefärbt und sind unter Argonschutzgas und Kühlung mehrere Monate stabil. Die höhere critical gelation concentration in Dichlormethan und Chloroform von **12** und **13** lässt sich auf die bessere Löslichkeit dieser Substanzen in den Solventien zurückführen. Weitere gängige getestete Lösungsmittel verschiedener Polarität sind Methanol, Diethylether und Dimethylformamid. In diesen lösen sich **12**, **13**, **14** bei Raumtemperatur. Es findet keine Gelbildung statt. Im sehr apolaren Hexan sind die Komplexe weder

bei Raumtemperatur noch unter Erwärmung löslich und bilden somit keine Gele.

Interessanterweise präzipitiert das D-Mannamin-Derivat **14** bei Abkühlung in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Es tritt in keinem der getesteten Solventien Gelierung ein. Die veränderte Konfiguration am Kohlenhydratrest der Verbindung **14** scheint ausschlaggebend für das Unterbleiben der Gelierung zu sein. Auch der Ersatz von D-Glucose durch D-Mannose im ersten metallorganischen Gelator (Abbildung 71, II.4) hebt die Gelbildungseigenschaften auf (Abbildung 131).<sup>206</sup> Die Gelatoren **12** (D-Glucose-Derivat) und **13** (D-Galactose-Derivat) weisen, im Gegensatz zu **14** (D-Mannose-Derivat), im Zuckerteil dieselbe Konfiguration an C2 und C3 (2*S*, 3*R*) auf. Es müssen neben van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten, die Konfigurationen der C-Atome und somit die Richtung der Wasserstoffbrückenbindungen einen entscheidenden Beitrag zur Gelierung leisten. Des Weiteren zeigt sich, dass bereits kleinste strukturelle Veränderungen im Inneren des Moleküls zu einem Verlust der Gelierungsfähigkeit führen (Zusammenhang der Konfiguration und der Gelbildungseigenschaften siehe III.8.1.1, III.8.2.1 und III.8.2.2).

Zur Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperatur wurde die „Dropping Ball“-Methode (Durchführung der Methode siehe V.4) verwendet.<sup>7,207</sup>

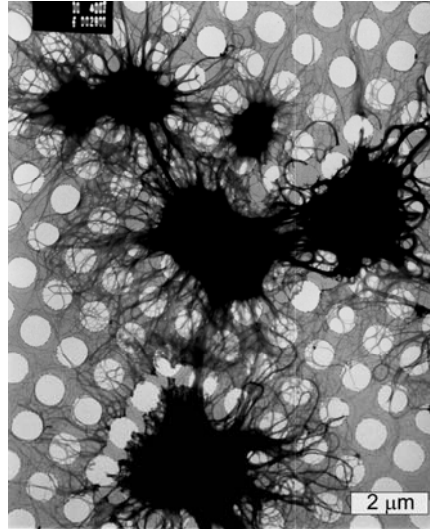


**Abbildung 131:** Zum ersten metallorganischen Gelator analoge D-Mannose-funktionalisierte Verbindung

### III.8.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie an Gelen der aliphatischen metallorganischen Gelatoren **12** und **13**

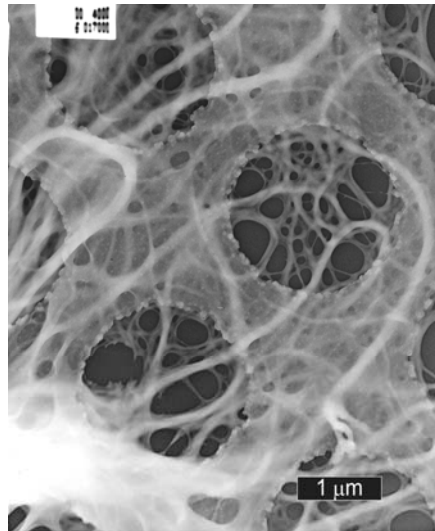
Zur Untersuchung der Gele im Mikro- und Nanometerbereich lässt sich die Transmissionselektronenmikroskopie hervorragend verwenden. (Präparation, Methoden und Geräte: V.5.2). Bei der Untersuchung der getrockneten Gele von Verbindungen **12** und **13** in Benzen und Chloroform sind dreidimensionale faserige Netzwerke zu erkennen. Aus Bereichen mit mehr Material „sprießen“

faserige Strukturen heraus (Abbildung 132). Im Elektronenmikroskop sind diese Strukturen mit Materialanhäufung zu dicht und erscheinen als schwarze „Flecken“.



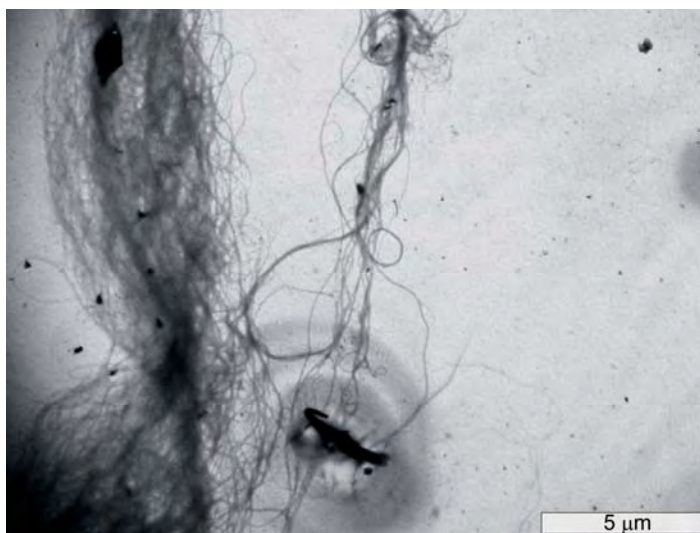
**Abbildung 132:** TEM-Aufnahme eines getrockneten Gels der Verbindung **12** in Benzen (1.5 Gew.%)

In der vergrößerten Aufnahme eines Gels von galacto-Komplex **13** in Benzen (1.5 Gew.%) (Abbildung 133), ist das dreidimensionale Netzwerk eindeutig zu erkennen. Zu beobachten ist auch die Gitterstruktur mit den Löchern des Kupfernetzes. Die kleinsten abgebildeten Fasern besitzen einen Durchmesser von ungefähr 20-50 nm. Größere Strukturen scheinen aus vielen kleinen aufgebaut zu sein. Die Architekturen weisen Durchmesser von 100 bis 350 nm auf. Die Fasern kreuzen miteinander und bilden das Netzwerk aus, in welchem das Lösungsmittel inkorporiert wird.



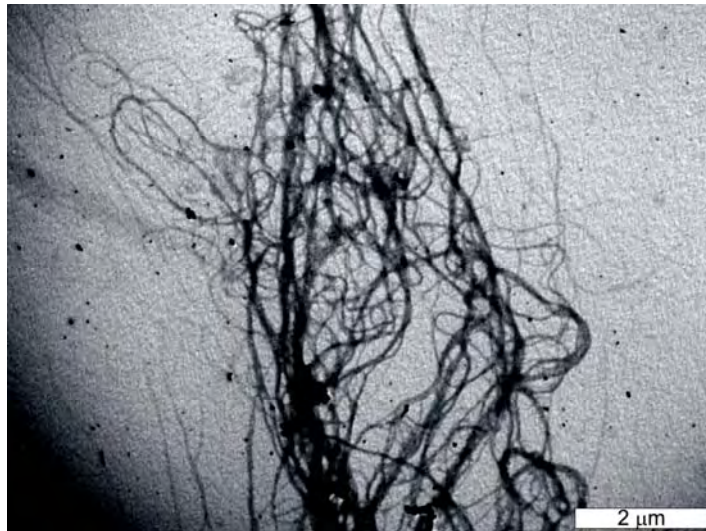
**Abbildung 133:** Vergrößerte TEM-Aufnahme eines getrockneten Gels der Verbindung **13** in Benzen (1.5 Gew.%) (Negativbild zur besseren Ansicht)

Abbildung 134 zeigt eine TEM-Probe der Verbindung **12** (gluco-Komplex) eines getrockneten Gels in Chloroform. Auch hier zeigen sich lange Fasern, die sich ineinander wickeln und das dreidimensionale Netzwerk aufbauen. Die Größenordnungen der Architekturen der getrockneten Gele in Chloroform entsprechen denen in Benzen.



**Abbildung 134:** TEM-Aufnahme eines getrockneten Gels der gluco-Verbindung **12** in Chloroform (1.5 Gew.%)

Auch die TEM-Bilder eines getrockneten Gels von **13** (galacto-Komplex) in Chloroform zeigen die gleichen Strukturen (Abbildung 131) in denselben Größenordnungen.

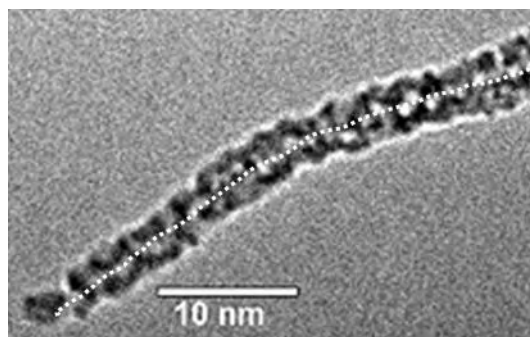


**Abbildung 135:** TEM-Aufnahme eines getrockneten Gels der Verbindung **13** in Chloroform (1.5 Gew.%)

Bei den gebildeten Netzwerken und Fasern der Verbindungen **12** und **13** in verschiedenen Lösungsmitteln sind im Transmissionelektronenmikroskop keine signifikanten Strukturunterschiede zu erkennen.

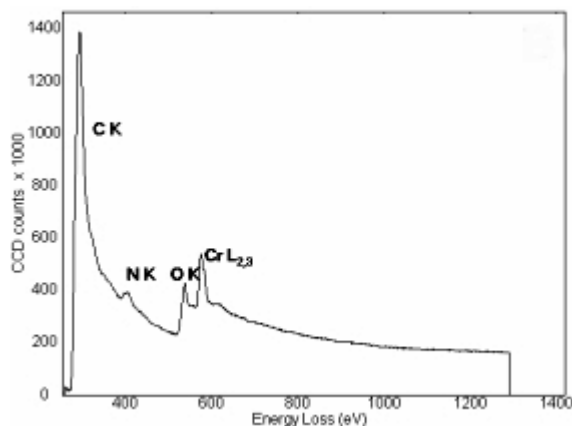
### III.8.1.3 TEM-Aufnahmen und Elektronen-Energie-Verlust-spektroskopie

Mittels Elektronenmikroskopie ist es gelungen, eine Struktur im Bereich von 5 nm abzubilden. So zeigt Abbildung 136 eine faserartige Architektur im getrockneten Gel (1.5 Gew.% in Benzen) des D-Galactamin-funktionalisierten Carbenkomplexes **13**.



**Abbildung 136:** TEM-Aufnahme einer Nanostruktur des D-galacto-Komplexes **13** (gestrichelte Linie zeigt die Einschnürung)

Um auszuschließen, dass es sich hierbei um ein Artefakt, beziehungsweise um Verunreinigungen der Probe handelt, wurden in Folge EELS-Messungen (Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie) an dieser Nanostruktur durchgeführt (Methoden und Geräte: TEM **V.5.2**, EELS **V.5.5**). Mittels dieser Methode lässt sich auf die atomare Zusammensetzung schließen. Abbildung 137 zeigt ein entsprechendes EEL-Spektrum nach Abzug des Hintergrundes.



**Abbildung 137:** EEL-Spektrum der Nanostruktur des D-galacto-Komplexes **13** (nach Subtraktion des Hintergrundes)

Die einzelnen Peaks konnten den in Verbindung **13** enthaltenen Atomen eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der charakteristischen Kanten ließ sich neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Chrom auch Stickstoff im Spektrum identifizieren. Die Bezeichnungen K und L der entsprechenden Kanten beziehen sich auf die Schalen der Atome aus denen Elektronen angeregt werden.

Aus den Elektronenspektren ließen sich atomare Verhältnisse bestimmen (Tabelle 4). Für eine exakte Elementaranalyse mittels EEL-Spektren, speziell organischer Substanzen, reicht die Genauigkeit dieser Methode nicht aus. Das Verfahren hilft jedoch erheblich bei der Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung. Bei der Berechnung wurde das Verhältnis C/C auf eins normiert. Die in der Tabelle angegebenen Fehlergrenzen entstammen der computergestützten Integration der Spektren und nicht der Meßmethode.

**Tabelle 4:** Aus den EEL-Spektren ermittelte atomare Verhältnisse

atomare Verhältnisse	Messung Nr. 1	Messung Nr. 2	Messung Nr. 3	berechnet für <b>13</b>
N/C	0,083 ± 0,014	0,085 ± 0,013	0,077 ± 0,012	0,058
O/C	0,550 ± 0,089	0,550 ± 0,082	0,550 ± 0,083	0,666
Cr/C	0,300 ± 0,048	0,330 ± 0,049	0,310 ± 0,047	0,216

Aus dem Vergleich der gemessenen atomaren Verhältnisse und den berechneten Werten (Tabelle 4) besteht die Struktur in Abbildung 132 aus Molekülen der D-galacto-Verbindung **13**.

In der Mitte entlang dieser Faser lässt sich eine „Einschnürung“ erkennen (verdeutlicht durch eine gestrichelte Linie in Abbildung 136). Dies deutet auf zwei ineinander oder nebeneinander liegende Fasern hin. Der Durchmesser der gesamten Struktur beträgt 5-7 nm. Diese Größenordnung ist den Elementarfasern des Aggregationsmodelles des Pentacarbonyl[(*n*-octylamino)-D-gluco-pentahydroxy-hex-1-yliden]chrom(0) Gelators<sup>10,194</sup> vergleichbar. (II.4, Abbildung 79, 80).

#### III.8.1.4 SAXS-Messungen an Gelen der Verbindung **13**

Zur Bestimmung und Aufklärung von Molekülaggregaten und deren Strukturen wurden Kleinwinkel-Streuexperimente (SAXS: Small Angle X-Ray Scattering) herangezogen.<sup>151,208</sup> Die Reflexe der erhaltenen Streuprofile werden entsprechend den möglichen Gittertypen indiziert. In Gelen organischer Gelatoren findet man am häufigsten eine zweidimensionale hexagonale sowie eine unidirektionale lamellare Anordnung. Für diese beiden Gittertypen gelten die folgenden Beziehungen:

Unidirektionales lamellares Gitter:

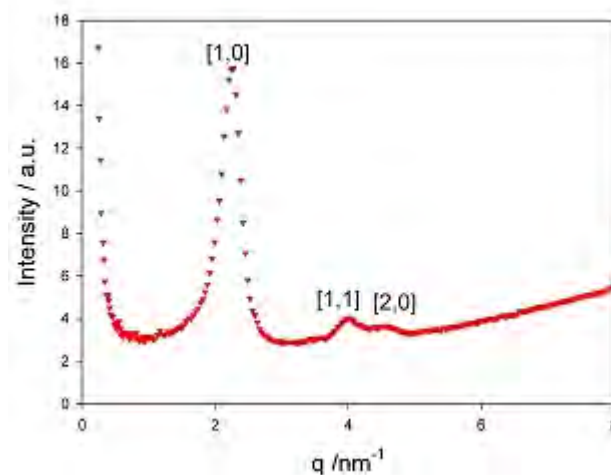
$$q_l = \frac{2\pi l}{d} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Zweidimensionales hexagonales Gitter:

$$q_{hk} = 2\pi d \left( h^2 + k^2 + hk \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Hierbei ist  $q$  der reziproke Abstand der Reflexe des Streuprofiles. Der Index  $l$  ist im einfachen lamellaren Gitter eine ganze natürliche Zahl. Somit besitzen die zu beobachtenden Reflexe immer das entsprechende Vielfache zwischen dem Ersten und Zweiten Reflex. Im Falle hexagonaler Organisation zeigen sich, aufgrund der Indizes ([1,0], [1,1], [2,0], [2,1] etc.), Abstände im Verhältnis  $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \text{ etc.}$  Dementsprechend lässt sich zwischen diesen Gittertypen unterscheiden.

Abbildung 138 zeigt das Streuprofil eines Gels des aliphatischen D-Galactamin substituierten Aminocarbenchromkomplexes **13** (Gel in Benzen 1.5 Gew.%). (Probenpräparation, Methoden und Geräte: **V.5.6**).



**Abbildung 138:** SAXS-Profil eines Gels von Verbindung **13** in Benzen (1.5 Gew.%)

Wie an den Abstände der Reflexe in der Abbildung 138 zu erkennen, ist eine Indizierung im hexagonalen Gitter überzeugend. Aus Gleichung 2 lässt sich der Netzebenenabstand  $d$  (Abbildung 139) und durch Kombination mit der *Bragg*-Gleichung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  auch der Streuwinkel  $2\theta$  berechnen (Gleichung 3). Die Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung beträgt 0,1542 nm (Kupfer  $K_{\alpha}$ ).

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d} \left( h^2 + k^2 + hk \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Tabelle 5 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die Indizierung im zweidimensionalen hexagonalen Gitter.



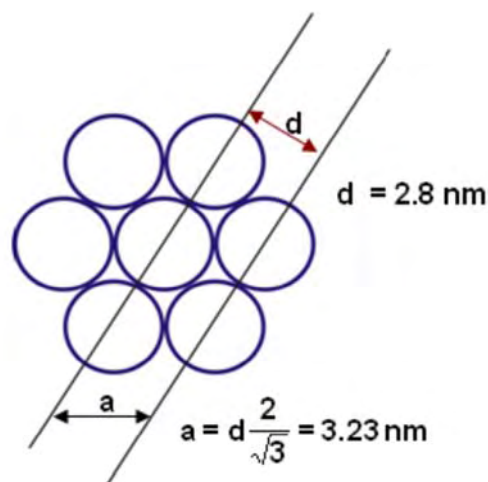
**Tabelle 5:** berechnete Ergebnisse aus der SAXS Messung

Reflex	$q$	$d$	$2\theta$
[1,0]	2,239	2,804	3,1
[1,1]	3,890	2,796	9,7
[2,0]	4,499	2,792	12,8

Reflex [1,0] weist die geringste Halbwertsbreite auf. Bezogen auf diese, weichen die berechneten Abstände  $d$  um weniger als 0,5% ab. Der Netzebenenabstand  $d$  aus obigem SAXS-Profil beträgt etwa 2,8 nm. Somit lässt sich der Durchmesser der einzelnen Einheiten des hexagonalen Gitters berechnen (Abbildung 139). In der hexagonalen Packung ist dies durch Gleichung 4 möglich.

$$a = d \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Folglich beträgt der Durchmesser  $a = 3,23$  nm. Hierbei wurde der Reflex [1,0] für die Berechnung verwendet, da dieser die kleinste Halbwertsbreite aufweist und somit den geringsten Fehler zur Folge hat.



**Abbildung 139:** Netzebenenabstand  $d$  und Berechnung des Durchmesser  $a$  der einzelnen Einheiten

### III.8.1.5 Aggregationsmodell für die Aminosucker funktionalisierten Pentacarbonylchromaminocarben-Komplexe

Die erkennbaren Fasern in den TEM-Aufnahmen bestehen aus vielen kleineren Strukturuntereinheiten (III.8.1.2 und III.8.1.3). Speziell Abbildung 136 zeigt eine faserige Struktur im Bereich von 5 nm. Diese elementaren Einheiten werden aus den Molekülen des D-galacto-Derivats **13** gebildet. Dies zeigt auch die EEL-Spektroskopie (III.8.1.3). Betrachtet man die Elementarfasern vereinfacht als Zylinder, die in der Regel hexagonal dicht gepackt sind (Abbildung 140), so lassen sich die SAXS Ergebnisse erklären.

Das im Folgenden aus den Ergebnissen gezeigte Aggregationsmodell für Aggregate von **13** wurde analog bereits für den Pentacarbonyl[(*n*-octylamino)-D-gluco-pentahydroxy-hex-1-yliden]chrom(0)<sup>194,207</sup> (Abbildung 79, 80 II.4) Gelator entwickelt.

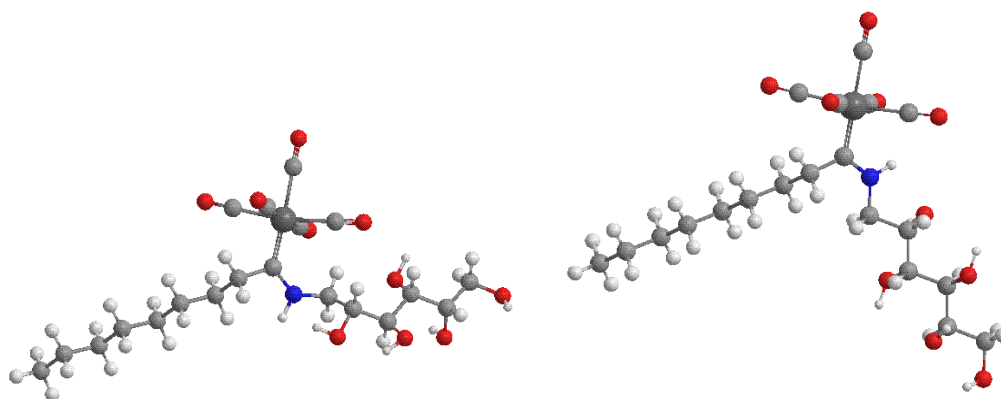


**Abbildung 140:** hexagonale Packung der Elementarzylinder

Der Netzebenenabstand  $d$  aus obigem SAXS-Profil (Abbildung 138) beträgt etwa 2,8 nm (Tabelle 5, Abbildung 139) und der Durchmesser  $a = 3,23$  nm (Abbildung 139, 140, III.8.1.4). Die TEM-Aufnahme (Abbildung 136) der

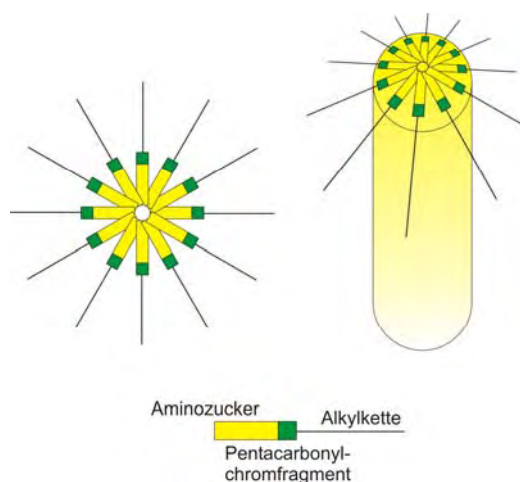
faserigen Struktur im Bereich von 5-7 nm, scheint somit aus zwei Elementarfasern zu bestehen, worauf die erwähnte Einschnürung hindeutet (III.8.1.3).

Der metallorganische Gelator **13** liegt in einem nicht zu trennenden *E/Z*-Gemisch vor (II.1.3, II.1.3.2.1, III.3). Einfache energieminierte Modelle von **13** (MMFF) wurden mit dem Programm *Spartan* (Spartan '04, © 1991-2003 by Wavefunction Inc., Irvine) erstellt (Abbildung 141).



**Abbildung 141:** Energieminimierte Modelle des *Z*- (links) und *E*-Isomers (rechts) der Verbindung **13**

Die Länge der Moleküle, über die längste Achse, sowohl in der *E*- wie auch in der *Z*-Form beträgt 1,5-1,7 nm. Der aus Gleichung 4 berechnete Durchmesser  $a = 3,23$  nm entspricht somit in etwa der doppelten Moleküllänge. Eine Anordnung in der sich die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen, gebildet durch die Aminozucker organisieren ist somit sehr wahrscheinlich (Abbildung 142). Die Gelierung findet in organischen aprotischen Lösungsmitteln statt, so dass die Alkylketten nach außen zeigen. Aufgrund der, in den Zuckereinheiten enthaltenen Stereoinformation ist ein helikales Bauprinzip der aggregierten Moleküle innerhalb der Elementarfaser sehr wahrscheinlich.



**Abbildung 142:** Aggregation der Moleküle und Bildung der Elementarzylinder

Durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der apolaren Alkylketten können sich mehrere Elementarzylinder beziehungsweise Fasern zusammenlagern und die größeren Strukturen bilden, welche sich letztendlich zum Netzwerk organisieren.

### III.8.2 Untersuchungen an den Octyloxyphenyl-funktionalisierten Aminocarbenkomplexen (**17-22**)

#### III.8.2.1 Gelierungseigenschaften

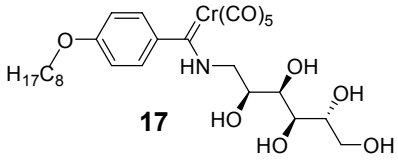
Phenylsubstituierte Carbenkomplexe weisen keine  $\alpha$ -aciden H-Atome auf und sind erheblich luftstabiler als deren aliphatische Analoga (**III.4**). Um den Einfluss der Konfiguration der Zuckereinheit sowie die Anzahl der Hydroxygruppen der metallorganischen Amphiphile auf deren Gelbildungseigenschaften zu untersuchen, wurden die Verbindungen **17** bis **22** dargestellt. Die Komplexe **17**, **18** und **19** zeigen die D-Gluco-, D-Galacto- und D-Manno-Konfiguration. Neben diesen Hexose-Derivaten wurden die Pentose-funktionalisierten Verbindungen **20** und **21** synthetisiert. Um die Bedeutung des NH-Protons für die Gelierfähigkeit zu verifizieren, wurde der phenylsubstituierte N-Methyl-D-Glucamin-Carbenkomplex **22** dargestellt (**III.5.7**) und somit das N-H-Proton der gelbildenden Verbindung **17** „ausgeschaltet“.

Die Verbindungen **17** bis **22** wurden auf ihre Gelierungseigenschaften untersucht (Untersuchungen der Gelbildungs- und Lösungseigenschaften, Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperaturen<sup>7,206</sup>  $T_{\text{Gel}}$  siehe **V.4**).

Das D-Glucamin- **17** sowie das D-Galactamin-Derivat **18** des phenyl-substituierten Aminocarbenchromkomplexes fungieren, analog der aliphatischen Verbindungen **12** und **13**, als niedermolekulare metallorganische Gelatoren für aromatische und chlorierte organische Lösungsmittel (Tabelle 6 und 7). Die Konzentrationen, die für die Gelbildung notwendig sind, liegen hier zwischen 0.4-5 Gew.% sind also sehr gering. Bei chlorierten organischen Lösungsmitteln zeigt sich wiederum (**III.8.1.1**) die Abhängigkeit der critical gelation concentration (cgc: Konzentration, bei der gerade noch ein Gel erhalten wird) von der Qualität der verwendeten Lösungsmittel. Um eine möglichst geringe cgc zu erhalten, müssen diese vor Gebrauch getrocknet und destilliert werden (**V.1**). Chloroform wird in der Qualität p.a. verwendet. Die Versuche einer Gelbildung in Tetrachlorkohlenstoff resultieren in der Zersetzung der Verbindungen. In weiteren gängigen Lösungsmitteln verschiedener Polarität, wie Methanol, Diethylether und Dimethylformamid, lösen sich **17-22** bei Raumtemperatur (vgl. **III.8.1.1**).

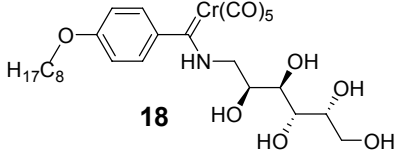
Die Gele sind leicht bis stark gelblich gefärbt und transparent. Unter Argonschutzgas und Kühlung sind sie mehrere Wochen haltbar ohne beobachtbare Veränderungen.

**Tabelle 6:** Gelierungseigenschaften des phenyl-substituierten D-gluco-Derivats **17**

 <p style="text-align: center;"><b>17</b></p>			
Lösungsmittel	cgc <sup>a</sup>	$T_{\text{Gel}}$ bei 2 Gew.% <sup>b</sup>	<sup>c</sup>
Hexan			p
Benzen	0,5	62-64	9
Toluen	0,7	65-68	9
Chloroform	1,0	40-42	9
Dichlormethan	2,5	30-38	9
Methanol			l

<sup>a</sup> cgc: critical gelation concentration [Gew.%], <sup>b</sup>  $T_{\text{Gel}}$ -Sol-Übergangstemperatur [°C], <sup>c</sup> g: Gel, l: löslich, p: präzipitiert

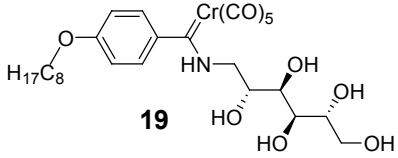
**Tabelle 7:** Gelierungseigenschaften des phenylen-substituierten D-galacto-Derivats **18**

			
Lösungsmittel	cgc <sup>a</sup>	T <sub>Gel</sub> bei 2 Gew. % <sup>b</sup>	<sup>c</sup>
Hexan			p
Benzen	0,4	63-65	g
Toluen	0,6	67-69	g
Chloroform	0,9	41-43	g
Dichlormethan	1,9	32-33	g
Methanol			l

<sup>a</sup> cgc: critical gelation concentration [Gew. %], <sup>b</sup> Gel-Sol-Übergangstemperatur [°C], <sup>c</sup> g: Gel, l: löslich, p: präzipitiert

Verbindung **19** mit D-Mannamin-Konfiguration (Tabelle 8) zeigt, wie im Fall des aliphatischen Komplexes **14** (III.8.1.1), keine Gelbildungseigenschaften. Obwohl **19** sich in den meisten erwärmten Lösungsmitteln löst, präzipitiert es bei Abkühlung in Hexan.

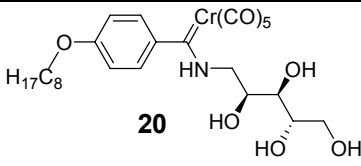
**Tabelle 8:** Eigenschaften des phenylen-substituierten D-manno-Derivats **19**

	
Lösungsmittel	<sup>a</sup>
Hexan	p
Benzen	l
Toluen	l
Chloroform	l
Dichlormethan	l
Methanol	l

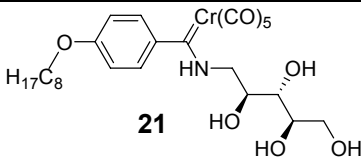
<sup>a</sup> l: löslich, p: präzipitiert

Die amphiphilen, mit Pentoseeinheiten funktionalisierten Carbenkomplexe **20** und **21** mit L-arabino- (Tabelle 9) und D-ribo-Konfiguration (Tabelle 10) bilden keine Gele aus. Die L-Arabino-Konfiguration wurde gewählt, da C2, C3 und C4 der Zuckereinheit dieselbe Konfiguration (2S, 3R, 4S) aufweisen, wie entsprechende C-Atome im zur Gelbildung befähigten D-galacto-Derivat **18**.

**Tabelle 9:** Eigenschaften des phenylen-substituierten L-arabino-Derivats **20**

 <b>20</b>	
Lösungsmittel	<sup>a</sup>
Hexan	p
Benzen	l
Toluen	l
Chloroform	l
Dichlormethan	l
Methanol	l

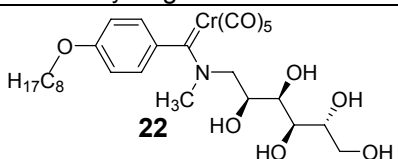
<sup>a</sup> l: löslich, p: präzipitiert**Tabelle 10:** Eigenschaften des phenylen-substituierten D-Ribo-Derivats **21**

 <b>21</b>	
Lösungsmittel	<sup>a</sup>
Hexan	p
Benzen	l
Toluen	l
Chloroform	l
Dichlormethan	l
Methanol	l

<sup>a</sup> l: löslich, p: präzipitiert

Das *N*-methylierte D-gluco-Derivat **22**, in welchem das N-H-Proton ausgeschaltet ist, zeigt im Gegensatz zum D-Glucamin-funktionalisierten System ebenso keine Gelbildungseigenschaften.

**Tabelle 11:** Eigenschaften des phenylensubstituierten *N*-methyl-D-gluco-Derivats **22**

	
Lösungsmittel	<sup>a</sup>
Hexan	p
Benzen	l
Toluen	l
Chloroform	l
Dichlormethan	l
Methanol	l

<sup>a</sup> l: löslich, p: präzipitiert

### III.8.2.2 Struktur-Gelbildungs-Korrelationen

Durch die nähere Betrachtung der strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der aliphatischen Moleküle **12-14** und der Phenylcarbenkomplexe **17-22** lassen sich für die Gelbildungseigenschaften wichtige Parameter ableiten: Die D-Glucamin- und D-Galactamin-Derivate **12**, **13** und **17**, **18** bilden Gele in aromatischen und chlorierten organischen Lösungsmitteln. Diesen sind die Struktureinheit C<sub>Carben</sub>-NH sowie die Konfigurationen an C2 und C3 des Zuckergerüsts gemeinsam. Zudem scheint auch die Anzahl der Hydroxyfunktionen von entscheidender Bedeutung, denn bei den Pentosederivaten **20** und **21** mit nur vier OH-Gruppen versagt die Gelbildung. Vor allem der Vergleich der Verbindungen **18** (D-galacto, Hexose) und **20** (L-arabino, Pentose) unterstreicht diese Beobachtung. Der Gelbildner **18** weist dieselben Konfigurationen an C2, C3 und C4 des Zuckergerüsts auf, wie der nicht zur Gelbildung befähigte Komplex **20**.

Zudem zeigt der Vergleich des D-glucos-Komplexes **17** mit seinem *N*-methylierten Derivat **22** die Wichtigkeit des NH-Protons für die Gelbildung: **17** ist ein metallorganischer Gelator, während **22** diese Eigenschaft nicht zeigt.

Zusammenfassend sind für eine erfolgreiche Aggregation, Netzwerk- und Gelbildung der amphiphilen Aminocarbenkomplexe die Konfigurationen an C2 und C3 des Zuckergerüsts (2*S*,3*R*), das NH-Proton sowie das Strukturelement C<sub>Carben</sub>-NH von entscheidender Bedeutung. Des Weiteren zeigen nur die



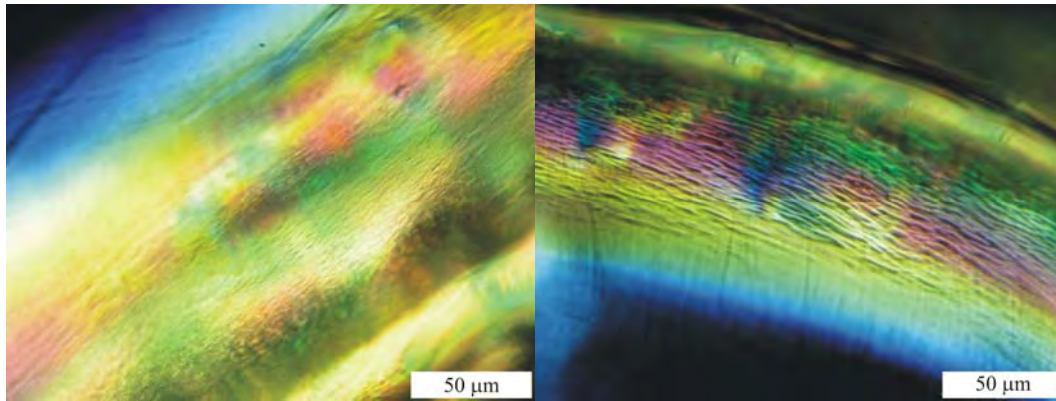
Hexose-Derivate Gelbildungseigenschaften, so dass fünf Hydroxyfunktionen nötig sind. Mittels dieser strukturellen Voraussetzungen gelingt es den Molekülen, neben van-der-Waals-Wechselwirkungen, über Wasserstoffbrückenbindungen zu aggregieren und das Lösungsmittel zu gelieren.

### III.8.2.3 Polarisationsmikroskopie an metallorganischen Gelen der Verbindungen **17** und **18**

Im Polarisationsmikroskop befindet sich unterhalb des Objektisches der Polarisator, welcher das in einer Ebene schwingende Licht erzeugt. Oberhalb des Objektisches findet man den Analysator, der gegenüber der ersten Folie um 90° gedreht ist und somit kein Licht in dieser Anordnung der gekreuzten Polarisatoren durchlässt. Doppelbrechende Materialien (zum Beispiel: Minerale, Flüssigkristalle, Molekülaggregate) besitzen die Eigenschaft, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Solche optisch anisotropen Strukturen werden durch Drehen des Analysators und somit Änderung der durchgelassenen Polarisationssebene sichtbar. Die anderen optisch isotropen Strukturen bleiben dunkel.

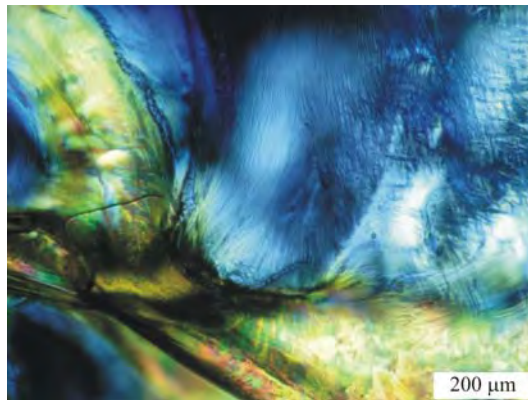
Im Fall der metallorganischen Gele lassen sich mittels dieser Methode erste Hinweise auf Aggregation und Struktur finden. Zur Probenpräparation wird das metallorganische Gel in der Argon-Handschuhbox, mittels eines Spatels, vorsichtig auf einen Objektträger aufgebracht (Methoden und Geräte **V.5.1**). Daraufhin wird diese Probe schnellstmöglich unter dem Mikroskop betrachtet. Aufgrund ihrer höheren Stabilität gegenüber Luft (**III.4**, **III.8.2.1**), eignen sich die Gele der phenylsubstituierten Aminocarbenchromkomplexe (**17** und **18**) wesentlich besser als Gele der aliphatischen Komplexe für diese Untersuchungsmethode.

Abbildungen 143 (Gel des galacto-Derivats **18** in Toluol 1.5 Gew.%) und 144 (Gel des gluco-Derivats **17** in Toluol 1.5 Gew.%) zeigen entsprechende polarisationsmikroskopische Aufnahmen.



**Abbildung 143:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines Gels von **18** in Toluol (1.5 Gew.%)

Bei diesen Aufnahmen befinden sich die Polarisatoren nahezu in der gekreuzten Anordnung. Infolgedessen sind die sichtbaren Strukturen anisotrop, was durch eine Aggregation und Netzbildung der Moleküle erklärbar ist.



**Abbildung 144:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Gels von **17** in Toluol (1.5 Gew.%)

Die schlierenartigen Strukturen deuten auf eine nematische Ordnung hin (Abbildung 145). In dieser liegen stäbchenförmige Einheiten, mit einer gewissen Vorzugsorientierung vor.



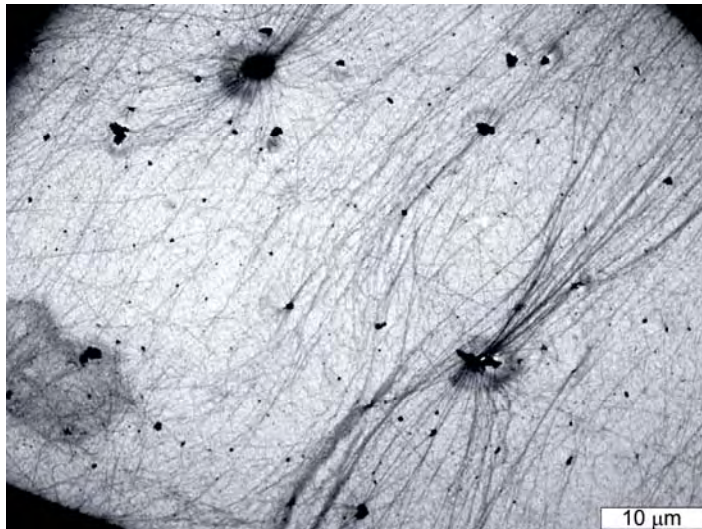
**Abbildung 145:** Schematische Darstellung der nematischen Ordnung  
(nach [www.krueger-profile.com](http://www.krueger-profile.com))

Strukturen innerhalb der Gele von **17** und **18** zeigen somit ebenfalls stäbchenförmige Anordnung. Diese Anisotropie könnte eventuell auf die gebildeten Elementarzylinder (**III.8.1.5**) zurückgeführt werden.

#### III.8.2.4 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der metallorganischen Gele von **17** und **18**

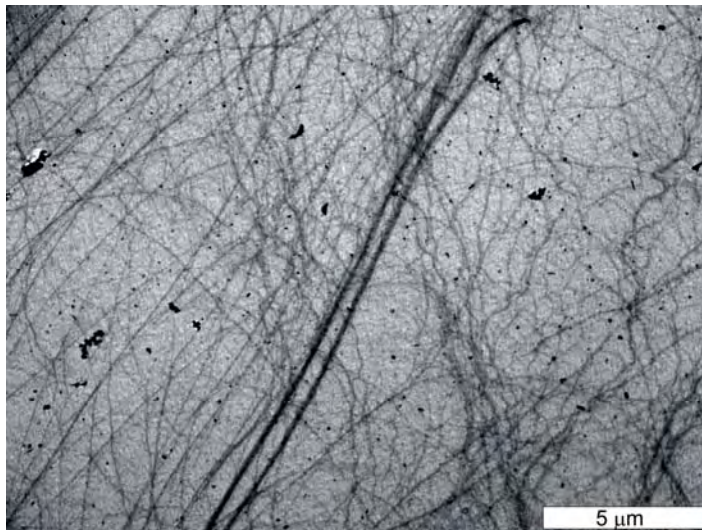
Die Transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen der metallorganischen Gele von **17** und **18** erfolgte analog der TEM Untersuchungen der Gele der Verbindungen **12** und **13** am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn im Arbeitskreis Mader (Methoden, Präparation und Geräte: **III.8.1.2** und **V.5.2**).

Gele der Verbindungen **17** und **18** wurden analog **III.8.1.2** im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Abbildung 146 zeigt die Aufnahme eines getrockneten Gels des Galactamin-Komplexes **18** in Benzen (1.5 Gew.%). Zu erkennen ist das faserige Netzwerk. Wie auch bei den aliphatischen Aminosucker funktionalisierten Carbenkomplexen **12** und **13** „sprießen“ aus Bereichen mit mehr Material die Strukturen heraus.



**Abbildung 146:** TEM-Aufnahme eines getrockneten Gels von **18** (1.5 Gew.% in Benzen)

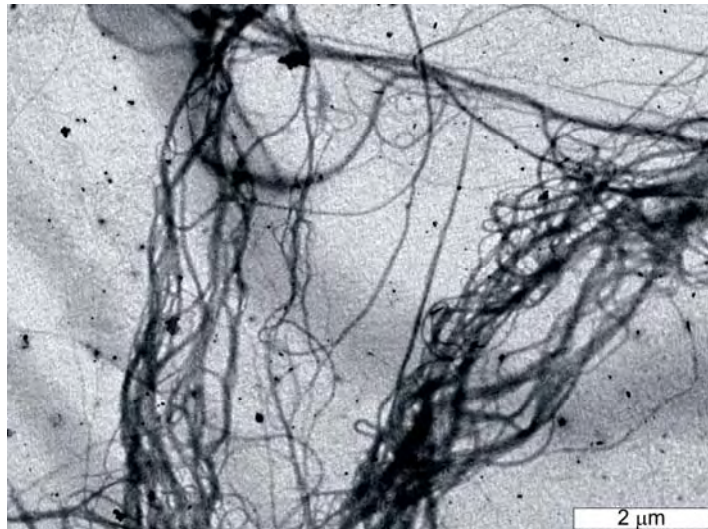
Abbildung 147 zeigt eine Aufnahme eines getrockneten Gels von **18** in Chloroform (1.5 Gew.%). Wie zu erwarten, bildet sich auch in diesem Solvens das Netzwerk aus. Die kleineren Fasern besitzen Durchmesser zwischen 15 und 30 nm. Größere (90-250 nm) zu beobachtende faserige Strukturen scheinen aus Kleineren zu bestehen.



**Abbildung 147:** TEM-Bild eines getrockneten Gels von **18** (1.5 Gew.% in Chloroform)

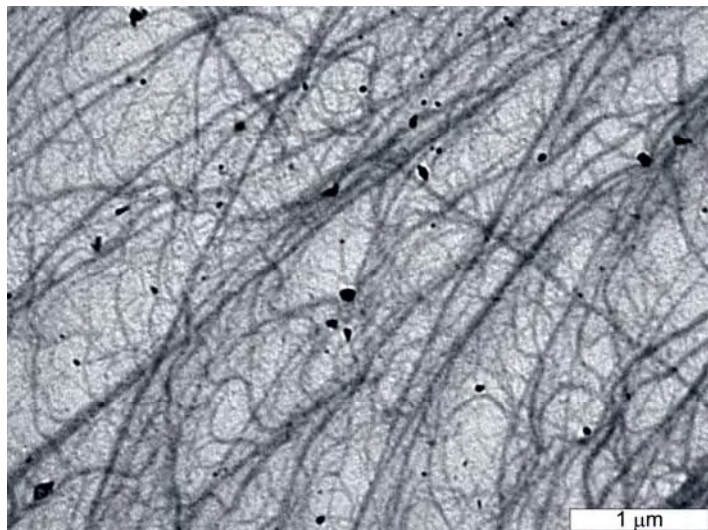
Gele des Glucamin-Derivats **17** in Chloroform zeigen vergleichbare Strukturen (Abbildung 148). Des Weiteren ist in dieser Abbildung das Ineinanderwickeln kleinerer Fasern zu größeren Strukturen zu erkennen.





**Abbildung 148:** TEM-Bild eines getrockneten Gels von **17** (1.5 Gew.% in Chloroform)

Auch das Gel der Verbindung **17** (Abbildung 149) in Benzen zeigt im Elektronenmikroskop vergleichbare Strukturen. Erneut ist das Netzwerk zu sehen und kleinere Fasern, welche sich zu größeren „zusammenfinden“.



**Abbildung 149:** TEM-Bild eines getrockneten Gels von **17** (1.5 Gew.% in Benzen)

In den obigen transmissions-elektronenmikroskopischen Bildern zeigen, bezüglich des Solvens, die gebildeten Strukturen keine signifikanten Unterschiede. Der Durchmesser der kleinen Fasern beträgt in allen Aufnahmen 15-30 nm, der der größeren Strukturen 90-250 nm. Das Netzwerk entsteht durch Übereinanderlagern und Ineinanderwickeln der Fasern.

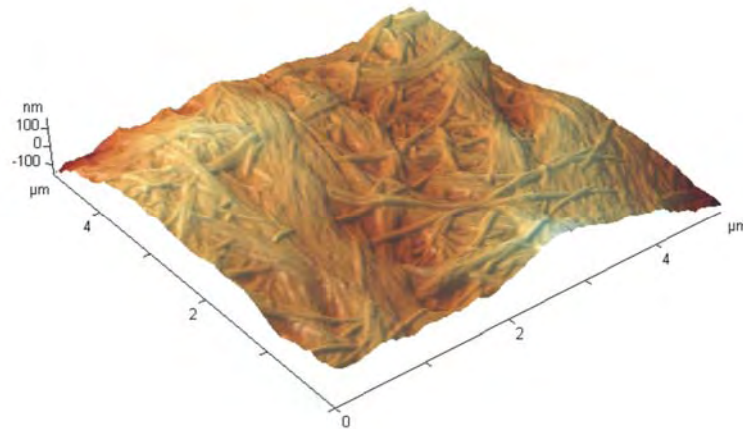
### III.8.2.5 AFM- (Atomic Force Microscopy) Untersuchungen der metallorganischen Gele von **18**

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine hervorragende Methode, um Strukturen im Nano- und Mikrometerbereich sichtbar zu machen. Bei den metallorganischen Gelen handelt es sich um ein weiches Material, so dass nur Messungen im so genannten Tapping Mode zufrieden stellende Ergebnisse lieferten. Hierbei wird die AFM Spitze in Schwingung versetzt und die Schwingungsamplitude aufgezeichnet. Trifft die Spitze auf Material, verändert sich die Amplitude und entsprechend wird die Oberfläche in Bilder „umgesetzt“.

Die Proben wurden auf Kohlenstoff beschichteten Kupfernetzen analog den TEM Messungen (**V.5.2**) in der Argonhandschuhbox bereit und im AFM untersucht. Die Messungen fanden am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam Golm statt (Methoden, Geräte und Probenpräparation: **V.5.4**).

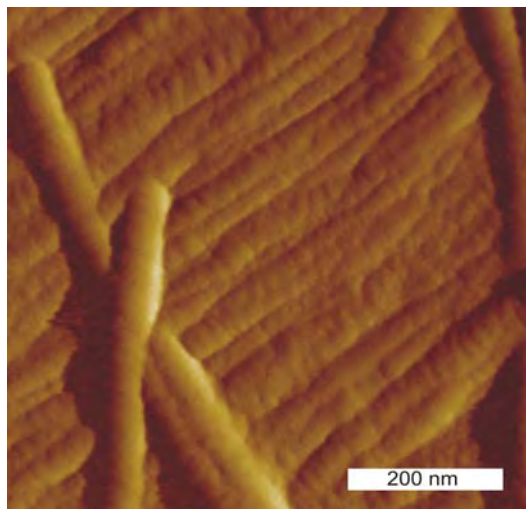
Für die Untersuchungen wurden AFM-Geräte verwendet, welche ohne Schutzgasbedingungen an normaler Raumluft gehandhabt werden. Somit sind die aliphatischen Komplexe **12** und **13** weniger geeignet. Die stabileren phenylsubstituierten Aminocarbenkomplexe **17**, **18** erwiesen sich unter den Bedingungen als genügend stabil. So zeigen die Netzwerkstrukturen im Rahmen der Auflösung, auch nach vier Stunden keine Veränderung. Dies geht einher mit der makroskopischen Beobachtung, dass die Verbindungen **17-22** circa 12 Stunden ohne erkennbare Zerstörung an Luft handhabbar sind.

Abbildungen 150 und 151 zeigen ein dreidimensionales faseriges Netzwerk, welches durch die Aggregation der Zucker funktionalisierten Aminocarbenchromkomplexe gebildet wird. Einzelne kleinere Fasern bilden größere Bündel mit einem Durchmesser von ungefähr 200 nm aus. Die Länge beträgt mehrere Mikrometer.



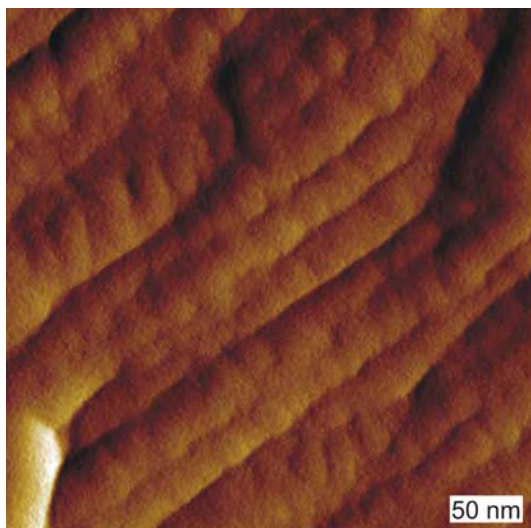
**Abbildung 150:** 3D-Darstellung einer AFM-Aufnahme des Gelnetzwerkes von **18** (1.5 Gew.% in Toluol)

Durch die Schwingung der AFM Spitze besteht durchaus die Möglichkeit, dass diese in die Oberfläche der weichen Gelstrukturen „eintaucht“. Folglich lässt sich über die Höhe der Fasern keine Aussage treffen.



**Abbildung 151:** Fasern des Netzwerkes eines Gels von **18** (1.5 Gew.% in Toluol)

Zu erkennen sind parallel zueinander liegende *M*-Helices (Abbildung 152) Folglich müssen die stereogenen Zentren des Aminozuckers diese Helicität induzieren. Die Fasern besitzen einen Durchmesser von 21-28 nm. Es sind größere Strukturen beobachtbar mit dem ungefähr doppelten Durchmesser (58 nm).



**Abbildung 152:** Vergrößerte Aufnahme der helikalen Fasern

### III.8.2.6 Zusammenhang der Gelbildung der aliphatischen- (**12,13**) und phenylsubstituierten Gelbildner (**17, 18**)

Analog der aliphatischen Aminosucker substituierten Carbenkomplexe (**III.8**) zeigen die phenylsubstituierten Verbindungen nur im Falle des D-Galactamin wie auch des D-Glucamin Derivats (**17** und **18**) die Eigenschaft, Gele über nicht-kovalente Wechselwirkungen zu bilden (Struktur-Gelbildungs-Korrelationen siehe **III.8.2.2**). Die Polarisationsmikroskopie (**III.8.2.3**) deutet auf eine Aggregation von stäbchenförmigen Molekülen hin.

Die TEM-Bilder (**III.8.2.4**) sowie die AFM-Aufnahmen (**III.8.2.5**) weisen auch bei den Phenyl-Derivaten (**17** und **18**) auf dieselbe Aggregation und Netzworkebildung hin wie bei den analogen aliphatischen Verbindungen (**12** und **13**). Entsprechend bilden die stabileren Phenyl-Derivate höchstwahrscheinlich auch analoge scheibenförmige Strukturen (**III.8.1.5**) aus, welche Elementarfasern ausbilden. Letztere könnten sich ebenso hexagonal anordnen. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen von Gelen von **18** zeigen helikale Strukturen mit einem Durchmesser von 21-28 nm. Bei einem Durchmesser der Elementarfasern der aliphatischen niedermolekularen metallorganischen Gelatoren **12** und **13** um 3 nm (**III.8.1.4**) sind Elementarfasern der Gele von **17** und **18** in dieser Größenordnung ebenfalls möglich. Sechs bis zehn dieser



nanostrukturierten Fasern aggregieren und zeigen die zu beobachtende Helicität. Entsprechend lässt sich das Aggregationsmodell (III.8.1.5) für die aliphatischen Aminocarbenkomplexe **12** und **13**, auf die phenylsubstituierten Verbindungen **17** und **18** übertragen.

### III.8.3 Test auf Gelierfähigkeit der metallorganischen Bolaamphiphile **25** und **29** sowie der Verbindung **32**

Die metallorganischen Bolaamphiphile **25** und **29** (III.6) bilden keine Gele in den getesteten Lösungsmitteln (Hexan, Toluol, Benzen, Di-*n*-butylether, Tetrahydrofuran, Diethylether, Chloroform, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid, Aceton, Wasser). In Wasser sind **25** und **29** auch bei Erwärmung nicht löslich. Vielmehr tritt nach einigen Minuten Zersetzung auf. In den weiteren Solventien zeigen diese Verbindungen sehr gute Löslichkeit. Obwohl organische, Zucker substituierte Bolaamphiphile bekannt sind, welche niedermolekulare metallorganische Gele (II.3.11) bilden, besitzen **25** und **29** nicht diese Eigenschaft. Die Ausbildung von lamellaren Schichten, welche bei Bolaamphiphilen häufig anzutreffen sind, werden von Verbindung **25** mit gewinkelten Sauerstofffunktionen vermutlich nur schwerlich aufgebaut. Verbindung **29** besitzt hingegen lineare Alkin-substituierte aromatische Einheiten. Jedoch versagt auch hier die Gelbildung. Erneut zeigt sich, wie sensitiv die Aggregation und Gelbildung von polaren und apolaren Effekten abhängt.

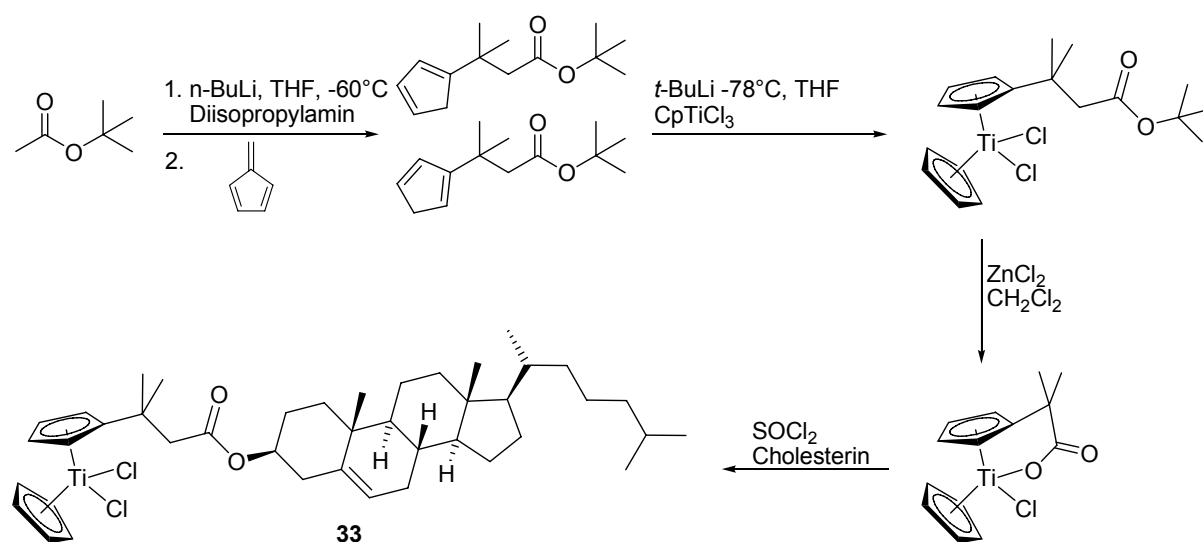
Verbindung **32**, welche aufgrund mehrerer und längerer Alkylketten weitaus apolarere Eigenschaften als die Octyl-substituierten Carbenkomplexe **17-22** besitzt, ist isolobal zum von *Beginn et al.*<sup>183</sup> (Abbildung 71, II.3.10 und Abbildung 126, III.7) dargestellten niedermolekularen organischen Gelator. Diese Isolobal-Beziehungen führten bereits in unserer Arbeitsgruppe zum ersten metallorganischen Gelator (Abbildung 79, II.4). Jedoch versagt dieser Ansatz zur Darstellung von metallorganischen niedermolekularen Gelatoren. Der Tridodecyloxyphenyl substituierte Aminocarbenchromkomplex besitzt keine Gelierungseigenschaften. In Wasser ist **32** nicht löslich und zeigt bei Erwärmung Zersetzung. In Hexan, Toluol, Benzen, Diethylether, Chloroform und Dichlormethan besitzt der Carbenkomplex bei Raumtemperatur

hervorragende Löslichkeit. Das Pentacarbonylcarbenchrom-Fragment ist zwar isolobal zur Carbonylgruppe, jedoch ist sein sterischer Anspruch weitaus höher, zudem besitzt der Carbenkomplex eine veränderte Polarität.

## III.9 Titanocen-substituierte Cholesterol-Derivate als niedermolekulare metallorganische Gelatoren

### III.9.1 Einleitung metallorganische ALS-Gelatoren

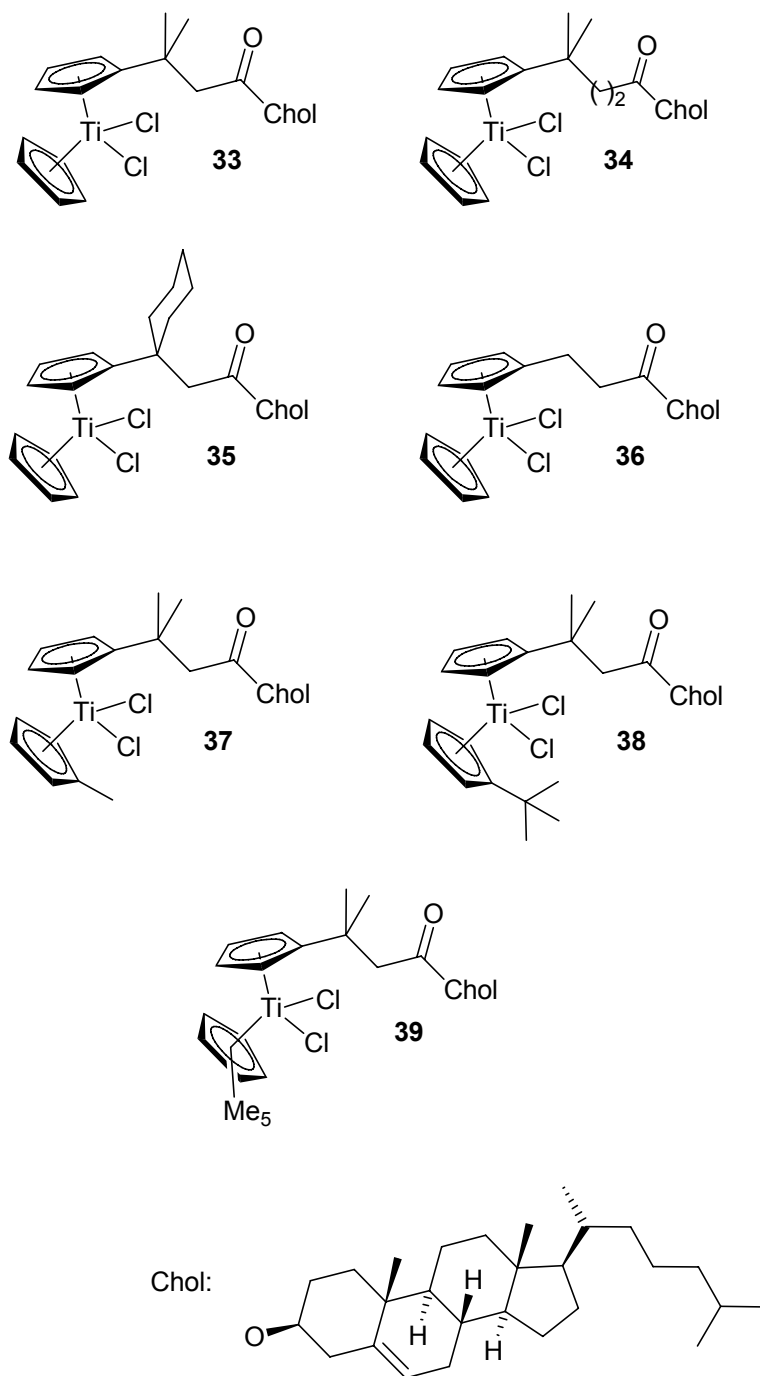
Die Entwicklung von neuartigen Materialien und Strukturen mittels niedermolekularer Gelatoren ist ein schnell wachsendes Gebiet (**II.3**). Ein rationales Design entsprechender Verbindungen gelingt nur selten.<sup>128a,g,131</sup> In dieser Hinsicht zeigen sich die ALS-Gelatoren (**II.3.3.2**), bestehend aus einer aromatischen Einheit (A) verknüpft über einen Linker (L) zu einem Steroid (S), zumeist Cholesterol, als viel versprechende Modellsysteme. Entsprechende Metallocen-enthaltende ALS-Systeme wurden von *Gansäuer et al.*<sup>115</sup>, mittels des modularen Zugangs zu Titanocendichlorid-substituierten Verbindungen synthetisiert (Abbildung 153).



**Abbildung 153:** Von *Gansäuer et al.*<sup>115</sup> entwickelte modulare Synthese zu substituierten Titanocendichloriden am Beispiel der Darstellung von Verbindung **33**

In dieser Arbeit wurden die entsprechenden Komplexe **33-39** (Abbildung 154) auf ihr Gelierungsverhalten untersucht, sowie die Aggregate, Netzwerke und Gele mittels verschiedener mikroskopischer und spektroskopischer Methoden erfolgreich charakterisiert. Es gelang aus der Betrachtung der strukturellen Unterschiede im Vergleich zum Gelierungsverhalten, Struktur-Gelbildungs-Korrelationen (**III.9.2** und **III.9.3**)<sup>26</sup> abzuleiten und ein Aggregationsmodell zu entwickeln (Abbildung 179, **III.9.8**).<sup>8,26</sup>

G. W. Gokel et al.<sup>209a</sup> synthetisierten bereits 1991 ALS-ähnliche Moleküle mit Ferrocen und der geladenen Ferrocenium-Einheit. Diese Verbindungen bilden keine Gele. Im Fall des oxidierten Metallocens, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen beweisen, bilden sich Vesikel in Wasser aus. Somit zeigte sich bereits die Aggregationsfähigkeit solcher Verbindungen. Zusätzlich zum Titanocen-Komplex **33** gelang es Y. Fang et al.<sup>209b</sup>, 2008 den ersten ALS-Gelator mit Ferrocen-Einheit darzustellen. Die in dieser Arbeit untersuchten Titanocen-Cholesterol-Komplexe (Abbildung 154) bestehen aus der aromatischen Einheit A (Titanocendichlorid), dem Linker L (substituierte Carbonylfunktionalität) sowie dem Steroid S ( $\beta$ -Cholesterol). Bei den Titanocen-Komplexen **33-39** wurden formal die aromatischen Systeme in ALS-Gelatoren (**II.3.3.2**) durch Titanocendichlorid substituiert. Solche Metallocene sind aromatischen Systemen sehr ähnlich, obwohl sie, aufgrund ihrer Sandwich-Struktur, sterisch anspruchsvoller sind. Zusätzlich lässt sich die Polarität mittels struktureller Veränderung einstellen.



**Abbildung 154:** Von Gansäuer et al.<sup>115</sup> synthetisierte Cholesterol-substituierte Titanocendichloride als potentielle ALS-Gelatoren.

### III.9.2 Eigenschaften der Cholesterol-substituierten Titanocene **33-39**

Um den strukturellen Einfluss der Titanocen-Komplexe auf die Gelierungseigenschaften zu erforschen, wurden verschiedene Verbindungen (Abbildung 154) untersucht. Das natürlich vorkommende (3S)-Cholesterol ist für organische ALS-Gelatoren das am häufigsten eingesetzte Steroid (**II.3.3.2**), so dass eine Veränderung dieser Einheit nicht verfolgt wird. Es werden verschiedene Linker sowie unterschiedliche Substitutionsmuster am unteren Cyclopentadienyl-Liganden verwendet.

Der Titanocen-Komplex **33**, mit zwei Methyl-Substituenten im Linker L, ist ein exzellenter Gelator für eine Reihe von apolaren und polaren Lösungsmitteln (Tabelle 12). Gelierung tritt bei mehreren Solventien bei unter einem Gewichtsprozent auf. *Shinkai et al.*<sup>154c</sup> bezeichnen ALS-Gelatoren, bei denen die Gelierung unterhalb dieser Konzentration auftritt, als „Supergelators“.



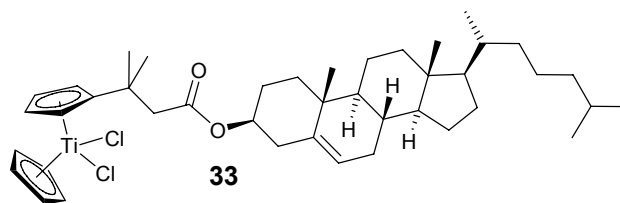
**Abbildung 155:** Gel von **33** in Benzen (1.5 Gew.%)

Die Gele wurden analog dem in **V.3** beschriebenen Verfahren hergestellt. Es lässt sich jedoch auf den Einsatz von Schutzgas verzichten, da das Titanocen-substituierte Molekül luftstabil ist. Die Bestimmung der Gel-Sol-Übergangstemperatur erfolgte mittels der „Falling Ball“ Methode<sup>7,206</sup> (**V.4**). In 1-Butanol, Ethanol, Wasser, Triethylamin erfolgt Zersetzung. Dieses lässt sich mit dem Angriff des nukleophilen Lösungsmittels auf das Titan unter Verlust der Chloratome erklären. Setzt man Wasser genügend Chloridionen hinzu, sind diese im Überschuss vorhanden, und **33** ist im wässrigen Medium gegenüber

dem Angriff auf das Titanatom stabil. Der Komplex **33** lässt sich dann jedoch nicht lösen und bildet kein Hydrogel.

In Dichlormethan löst sich **33** bereits bei Raumtemperatur auf, und es bildet sich bei tieferen Temperaturen (unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$ ) in höheren Konzentrationen ein transparentes Gel. Die Lewis-Acidität des Titans lässt des Weiteren auf eine Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Dimethylsulfoxid in entsprechenden Gelen schließen. Es sind nur wenige niedermolekulare ALS-Gelatoren für eine solche Breite an apolaren und polaren Solventien bekannt.<sup>154c</sup>

**Tabelle 12:** Gelierungseigenschaften von **33**



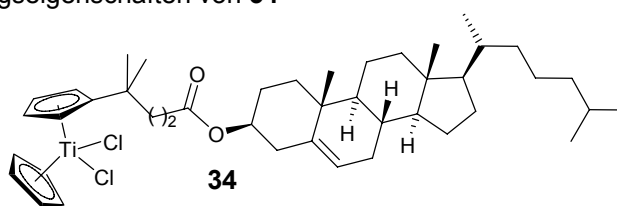
Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>	cgc [Gew. %] <sup>b</sup>	T <sub>Gel</sub> [°C] <sup>c</sup> 1.5 Gew. %	Erscheinung
<i>n</i> -Hexan	nl			
Di- <i>n</i> -butylether	g	1.5	72-76	trüb
<i>t</i> -Butylmethylether	g	1.0	Sdp <sup>d</sup>	trüb
Toluen	g	0.5	58-62	transparent
Benzen	g	0.6	53-56	transparent
Diethylether	wl			
1,4-Dioxan	g	1.0	55-58	trüb
Tetrahydrofuran	l			
Essigsäureethylester	g	0.7	63-68	trüb
Chloroform	l			
Dichlormethan	g- $-10^{\circ}\text{C}$	4.0	$-10^{\circ}\text{C}$ <sup>e</sup>	transparent
Triethylamin	Zersetzung.			
Aceton	g	0.8	40-44	trüb
Dimethylsulfoxid	g	1.5	53-58	trüb
1-Butanol	Zersetzung.			
Ethanol	Zersetzung.			
Wasser	Zersetzung.			
Kochsalzlsg.	nl			

<sup>a</sup> nl: nicht löslich, g: Gel, wl: wenig löslich, l: löslich, decomp., <sup>b</sup>critical gelation concentration, <sup>c</sup> Gel-Sol-Übergangstemperatur bei 1.5 Gew. %<sup>7,206</sup>, <sup>d</sup> Gel-Sol-Übergang am Siedepunkt, <sup>e</sup> bei 4 Gew. %.

Um den Einfluss der Länge des Linkers auf die Gelbildungseigenschaften zu eruieren, wurde der Cholesterol-substituierte Titanocen-Komplex **34** untersucht (Tabelle 13). Polare Lösungsmittel werden von **34** nicht geliert. Gelbildungseigenschaften besitzt diese Verbindung nur in Toluol und Benzen. Im Vergleich zum Komplex **33** (geminale Dimethylgruppen) sind weitaus höhere

Konzentrationen nötig, um Gele zu erhalten. Dieses lässt sich eventuell auf eine fehlende Wechselwirkung der Estergruppe von **34** mit dem  $\text{TiCl}_2$ -Fragment zurückführen. Es ist bekannt, dass sogar eine Amid-Funktionalität an dieser längeren C4-Einheit keine Koordination mit dem Titan-Atom eingeht.<sup>210</sup> Im Gegensatz dazu zeigen analoge Komplexe mit Amid- und Keto-Gruppen einer kürzeren Einheit<sup>211</sup> eine Wechselwirkung mit dem Ti-Zentrum. Titanocen-Komplex **34** zeigt keine Verbesserung der Gelbildungseigenschaften, so dass auf weitere Verlängerung des Linkers verzichtet wird.

**Tabelle 13:** Gelierungseigenschaften von **34**



Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>	cgc [Gew. %] <sup>b</sup>	T <sub>gel</sub> [°C] <sup>c</sup> 5 Gew. %	Erscheinung
<i>n</i> -Hexan	nl			
Toluen	g	4.3	56-59	transparent
Benzen	g	4.6	50-55	transparent
1,4-Dioxan	l			
Tetrahydrofuran	l			
Essigsäureethylester	wl <sup>d</sup>			
Chloroform	l			
Dichlormethan	l			
Triethylamin	Zersetzung.			
Aceton	wl <sup>d</sup>			
Dimethylsulfoxid	wl <sup>d</sup>			
1-Butanol	Zersetzung.			
Ethanol	Zersetzung.			
Wasser	Zersetzung.			
ges. Kochsalzlg.	nl			

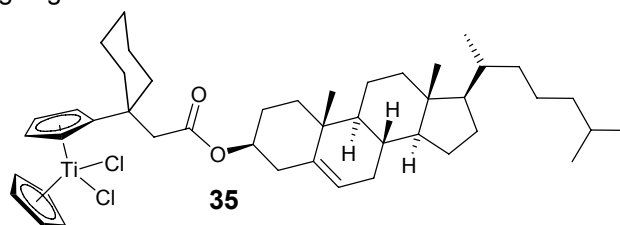
<sup>a</sup> nl: nicht löslich, g: Gel, wl: wenig löslich, l: löslich, <sup>b</sup>critical gelation concentration, <sup>c</sup> Gel-Sol-Übergangstemperatur bei 5 Gew. %<sup>7,206</sup>, <sup>d</sup> löslich in der Hitze, kein Gel

Durch Veränderungen des Substitutionsmusters, des zum oberen Cyclopentadienylring benachbarten C-Atoms, lässt sich ein „fine-tuning“ der Linker-Konformation, wie auch der Lewis-Acidität des Metalls erreichen.<sup>212</sup> Infolgedessen wurden die Verbindungen **33**, **35** und **36** miteinander verglichen: In Komplex **36** (unsubstituierter Propionsäureester-Linker) zeigt die Ester-Gruppe, aufgrund höherer konformativer Freiheit, vermutlich vom Ti-Zentrum weg, während in **35** der sterisch anspruchsvolle Cyclohexyliden-Substituent die Ester-Einheit in die Nähe des Metalls zwingt. Aufgrund des nur wenig größeren

Linkers in Komplex **33** (geminale Dimethylgruppen) im Vergleich zu **36** (Propionsäureester-Linker), könnten in Gelen von **33** Konformationen eingenommen werden, die zwischen denen von **35** und **36** „liegen“.

Die Verbindung **35** (Cyclohexyliden-Derivat) geliert polare und apolare Lösungsmittel (Tabelle 14). Erneut deutet dieses daraufhin, dass sich für eine Netzwerk- und Gelbildung in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität die Ester-Gruppe in der Nähe des Ti-Zentrums befinden muss. Titanocen **36** (unsubstituierter Propionsäureester-Linker) bildet keine Gele (Tabelle 15). Diese Beobachtung unterstützt weiterhin die Wichtigkeit der Wechselwirkung zum  $[\text{TiCl}_2]$ -Fragment.

**Tabelle 14:** Gelierungseigenschaften von **35**

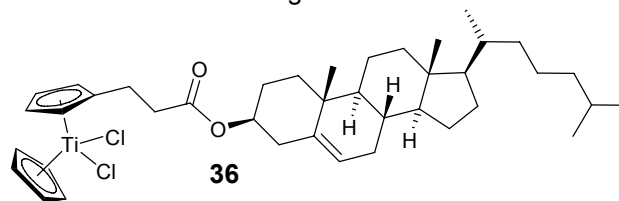


Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>	cgc [Gew.%] <sup>b</sup>	T <sub>gel</sub> [°C] <sup>c</sup> 4 Gew. %	Erscheinung
<i>n</i> -Hexan	nl			
Di- <i>n</i> -butylether	g	4.5	68-70	trüb
<i>t</i> -Butylmethylether	wl			
Toluen	g	3.4	60-62	transparent
Benzen	g	3.5	52-56	transparent
Diethylether	wl			
1,4-Dioxan	g	4.6	54-56	trüb
Tetrahydrofuran	l			
Essigsäureethylester	g	3.9	61-64	trüb
Chloroform	l			
Dichlormethan	l			
Triethylamin	Zersetzung.			
Aceton	g	3.8	46-48	trüb
Dimethylsulfoxid	l <sup>d</sup>			
1-Butanol	Zersetzung.			
Ethanol	Zersetzung.			
Wasser	Zersetzung.			
ges. Kochsalzlsg.	nl			

<sup>a</sup> nl: nicht löslich, g: Gel, wl: wenig löslich, l: löslich, <sup>b</sup>critical gelation concentration,

<sup>c</sup> Gel-Sol-Übergangstemperatur bei 4 Gew.%<sup>7,206</sup>, <sup>d</sup> löslich in der Hitze, kein Gel



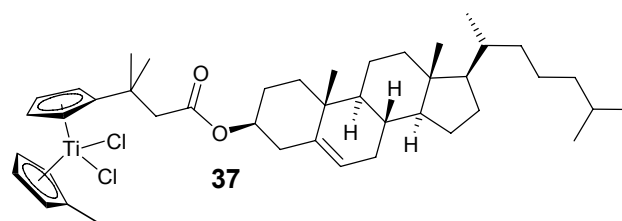
**Tabelle 15:** Eigenschaften von **36**

Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>
<i>n</i> -Hexan	nl
Di- <i>n</i> -butylether	l
<i>t</i> -Butylmethylether	wl
Toluen	l
Benzen	l
Diethylether	wl
1,4-Dioxan	l
Tetrahydrofuran	l
Essigsäureethylester	l <sup>b</sup>
Chloroform	l
Dichlormethan	l
Triethylamin	Zersetzung.
Aceton	wl <sup>b</sup>
Dimethylsulfoxid	wl <sup>b</sup>
1-Butanol	Zersetzung.
Ethanol	Zersetzung.
Wasser	Zersetzung.
ges. Kochsalzlg.	nl

<sup>a</sup> nl: nicht löslich, g: Gel, wl: wenig löslich,  
l: löslich, <sup>b</sup> löslich in der Hitze, kein Gel

Ein „fine-tuning“ der Komplexierungsfähigkeiten des Metalls lässt sich durch Veränderung des Substitutionsmusters<sup>211</sup> des unteren Cyclopentadienyl-Liganden erreichen: Verbindung **37** (Methylgruppe) und **38** (sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe) bilden Gele in Toluen, Benzen und Aceton (Tabelle 16 und 17). Die Gelbildung (Werte der cgcs) ist im Vergleich zum Komplex **35** (Cyclohexyliden-Substituent im Linker) effizienter. **37** geliert Essigsäure-ethylester, während das *tert*-Butyl-Derivat **38** nur wenig löslich in diesem Solvens ist und somit kein Gel bildet.

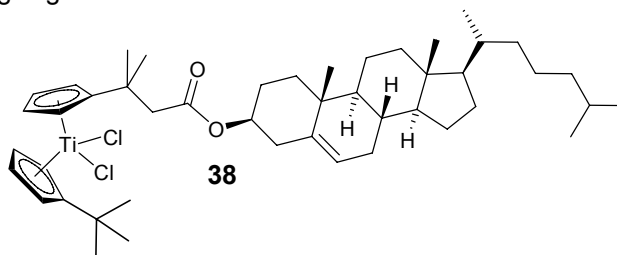
**Tabelle 16:** Gelierungseigenschaften von **37**



Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>	cgc [Gew. %] <sup>b</sup>	T <sub>gel</sub> [°C] <sup>c</sup> 2 Gew. %	Erscheinung
<i>n</i> -Hexan	nl			
Toluen	g	0.7	55-58	transparent
Benzen	g	0.8	49-54	transparent
Essigsäureethylester	g	1.3	60-62	
Chloroform	l			
Dichlormethan	l			
Aceton	g	1.1	44-46	trüb
Dimethylsulfoxid	l <sup>d</sup>			

<sup>a</sup> nl: nicht löslich, g: Gel, l: löslich, <sup>b</sup>critical gelation concentration, <sup>c</sup> Gel-Sol-Übergangstemperatur bei 2 Gew. %<sup>7,206</sup>, <sup>d</sup> löslich in der Hitze, kein Gel

Allgemein werden vom sterisch anspruchsvollen Komplex **38** höhere Konzentrationen als von **37** benötigt um Gele zu bilden. Änderungen des Substitutionsmusters des unteren Cyclopentadienylrings, zeigen sich im Bezug auf die Gelbildungseigenschaften weniger einflussreich als Veränderungen des Linkers. Diese Beobachtungen entsprechen den Reaktivitäten substituierter Titanocene: Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen zeigt sich verminderte Reaktivität in Komplexierung und Öffnung von Epoxiden.<sup>213</sup>

**Tabelle 17:** Gelierungseigenschaften von **38**

Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>	cgc [Gew. %] <sup>b</sup>	T <sub>gel</sub> [°C] <sup>c</sup> 5 Gew. %	Erscheinung
<i>n</i> -Hexan	nl			
Toluen	g	2.8	55-58	transparent
Benzen	g	3.0	49-54	transparent
1,4-Dioxan	l			
Tetrahydrofuran	l			
Essigsäureethylester	l			
Chloroform	l			
Dichlormethan	l			
Triethylamin	Zersetzung.			
Aceton	g	2.4	44-46	trüb
Dimethylsulfoxid	l <sup>d</sup>			
1-Butanol	Zersetzung.			
Ethanol	Zersetzung.			
Wasser	Zersetzung.			
ges. Kochsalzlsg.	nl			

<sup>a</sup> nl: nicht löslich, G: Gel, wl: wenig löslich, l: löslich, <sup>b</sup>critical gelation concentration, <sup>c</sup> Gel-Sol-Übergangstemperatur<sup>7,206</sup>, <sup>d</sup> löslich in der Hitze, kein Gel

Der Komplex **39**, in der der untere Cyclopentadienyl-Ligand permethyliert wurde, verliert vollständig die Fähigkeit zur Gelierung. In Toluen, Benzen, Essigsäureethylester, Chloroform, Dichlormethan, Aceton und Dimethylsulfoxid ist die Verbindung löslich. Durch die Pentamethyl-Funktionalisierung besitzt **39** eine weitaus bessere Löslichkeit als die analogen Komplexe **33-38**.

Aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Beobachtungen und Erläuterungen lassen sich zusammenfassend in **III.9.3** Struktur-Gelbildungs-Korrelationen ableiten.

### III.9.3 Struktur-Eigenschafts-Korrelationen der metallorganischen ALS-Verbindungen **33-39**

Durch die Variationen der Molekülstruktur der Verbindungen **33-39** (**III.9.2**) lassen sich zusammenfassend Struktur-Gelbildungs-Beziehungen erkennen, welche die Planung und Synthese weiterer metallorganischer ALS Gelatoren erheblich vereinfachen können.<sup>23</sup>

Aus den Ergebnissen der Eigenschaften der Komplexe (**III.9.2**) lässt sich folgendes ableiten:

Der Vergleich der Titanocen-Komplexe **33** (geminale Dimethylgruppen) und **34** (verlängerter Linker) zeigt, dass der C3-Linker für die Gelbildung am Besten geeignet ist. Die Verlängerung des Linkers scheint eine Konformation zu verhindern, in der sich die Ester-Gruppe in der Nähe des [TiCl<sub>2</sub>]-Zentrums befindet (vgl. **III.9.2**).

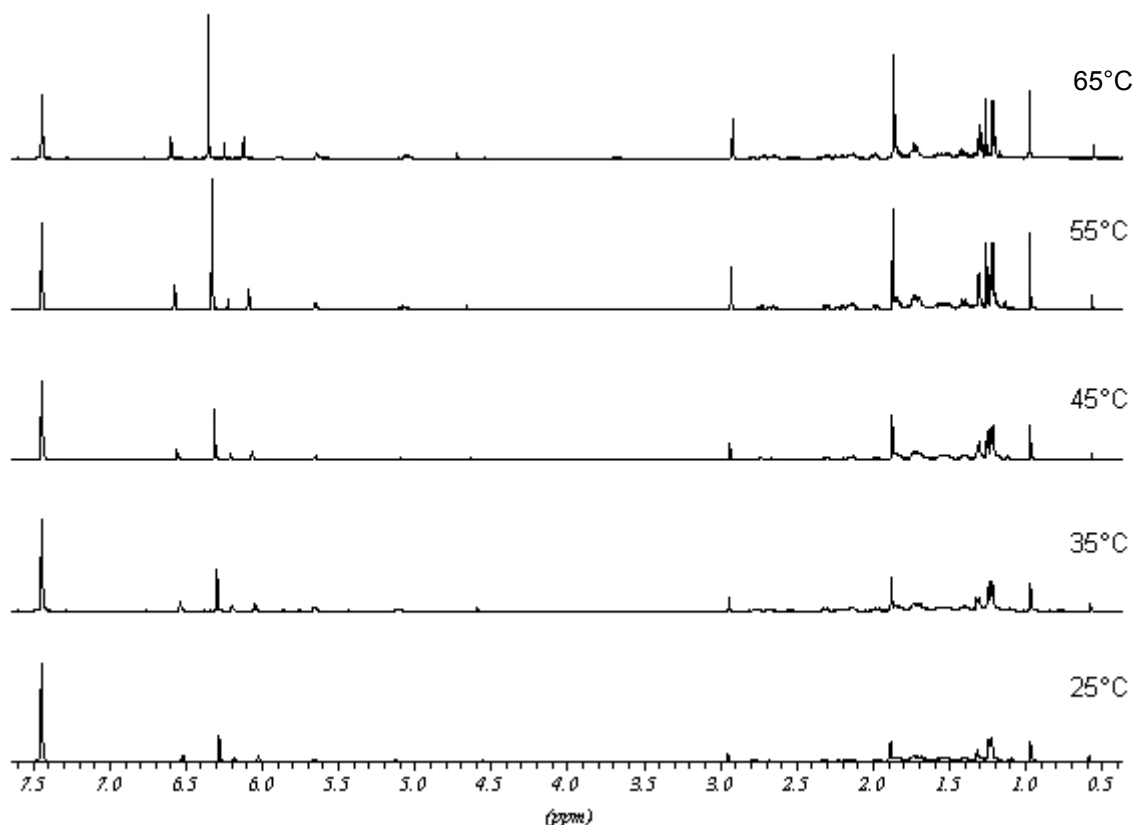
Sehr empfindlich in Bezug auf die Gelierungsfähigkeiten reagieren die Titanocen-Derivate bei Veränderung des Substitutionsmusters des zum oberen Cyclopentadienyl-Liganden benachbarten C-Atoms. Hier zeigte sich eine Funktionalisierung mit geminalen Dimethylgruppen (**33**) am effizientesten. Sowohl die Einführung einer sterisch anspruchsvolleren Cyclohexyliden-Einheit (**35**), wie auch die Verwendung des unsubstituierten Propionsäureester-Linkers (**36**) führten zu weniger ausgeprägten Gelbildungseigenschaften. Der Cyclohexyliden-Substituent (**35**) scheint das Molekül in eine zu starre Konformation zu zwingen, während der unsubstituierte Linker keine Wechselwirkung der Ester-Gruppe mit dem Titan-Zentrum erlaubt und mehr Konformationsvielfalt zeigt (vgl. **III.9.2**).

Durch Variation des Substitutionsmusters des unteren Cyclopentadienylrings (**37-39**) lässt sich ein „fine-tuning“ der Fähigkeiten der Titanocene zur Bildung der Gele erreichen: Je größer und sterisch anspruchsvoller die Substituenten sind, umso höher ist die Konzentration der zur Gelbildung benötigten Titanocen-Derivate im Lösungsmittel. Dem entsprechend zeigt sich abnehmende Reaktivität substituierter Titanocene bei Komplexierung und Öffnung von Epoxiden<sup>213</sup> (**III.9.2**). Sind die Lösungseigenschaften jedoch erheblich verändert (**39**, Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand), so wird kein Gel erhalten.

#### III.9.4 Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen

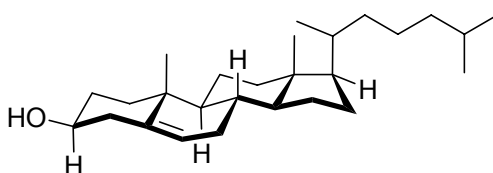
Mittels temperaturabhängiger <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ließen sich Gele von **33** in Benzen-d<sub>6</sub> auf Aggregation untersuchen. Durch Erwärmen der entsprechenden Menge Gelator in Benzen-d<sub>6</sub> im verschlossenen Probengläschen lässt sich **33** lösen. Mittels Spritze wird die Lösung schnell in ein NMR-Röhrchen umgefüllt,

und nach dem Abkühlen erhält man ein homogenes Gel. Die NMR Experimente wurden an einem Bruker AMX 500 durchgeführt (Abbildung 156).



**Abbildung 156:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR Spektren eines Gels von 33 in Benzen- $\text{d}_6$  (1.5 Gew.%)

Bei 25°C befindet sich im NMR-Probenröhrchen ein homogenes Gel. Im Bereich der Protonenresonanzen des Cholesterols findet man nur schwache, verbreiterte, sehr schlecht aufgelöste Signale. Aufgrund der Aggregation der Moleküle erhöht sich die Relaxationszeit der Protonen erheblich. Beim Erwärmen tritt eine Verringerung der Halbwertsbreiten aller Signale auf. Bei Temperaturen nahe des Siedepunktes des Lösungsmittels erscheinen die Signale besser aufgelöst. Diese Messungen deuten auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den relativ flachen Steroideinheiten (Abbildung 157) hin.



**Abbildung 157:** Struktur des relativ flachen (S)-Cholesterols

Somit scheint eine Stapelung des Cholesterols vorzuliegen. Diese Aggregation ist bei organischen ALS-Gelatoren bekannt.<sup>148b,154c</sup> Bei Temperaturerhöhung werden die Wechselwirkungen schwächer. Die Aggregate verlieren ihren Zusammenhalt, und letztendlich entsteht das Sol.

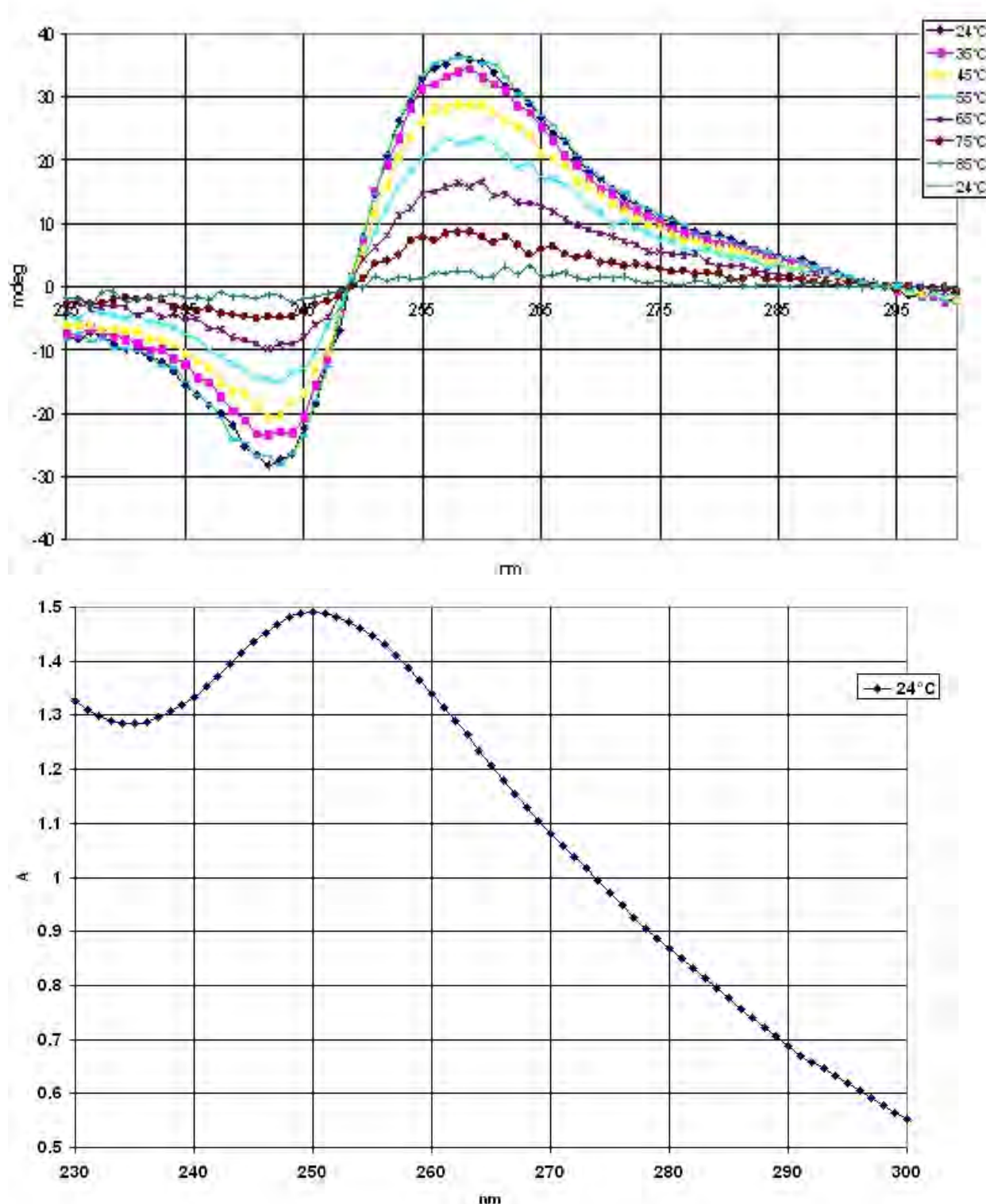
Auch die Protonenresonanzen der Cyclopentadienylringe zeigen ein vergleichbares Verhalten. Im Gel, bei 25°C, sind die Signale schlecht aufgelöst. Bei Erwärmung verkleinern sich die Halbwertsbreiten und es erhöht sich die Intensität. Auch dieses Ergebnis deutet auf eine Beteiligung des Titanocendichlorids an der Aggregat-, Netzwerk- sowie Gelbildung hin.

### III.9.5 Circular dichroistische Untersuchungen

Aufgrund der Stereozentren des Steroids ist Verbindung **33** chiral. Das kommerziell erhältliche  $\beta$ -Cholesterol stammt aus dem „chiral pool“ und ist somit enantiomerenrein. Bei der Synthese von **33** (Abbildung 153) findet keine Racemisierung statt, so dass auch diese Verbindung enantiomerenrein ist.

Mittels circular dichroistischen Messungen wurde untersucht, ob die Stereoinformationen einzelner Moleküle auf das im Gel entstehende supramolekulare Netzwerk übertragen werden. Zur Probenpräparation wurde die entsprechende Menge des ALS-Gelators **33** in Di-*n*-butylether unter Erwärmen, gelöst. Mittels Spritze wird die Lösung schnell in eine Hellma Quartz Küvette (0,2 mm) transferiert. Um eine Kondensation von Wasser auf der Küvette zu vermeiden, wurde die Probenkammer mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom umspült (Methoden und Geräte: **V.5.9**). Zur Messung des CD-Effektes muss ein Solvens verwendet werden, welches durch den Komplex **33** geliert wird und im zu messenden Wellenlängenbereich keine Absorptionen zeigt. Hier eignete sich hervorragend Di-*n*-butylether. Es ist möglich, dass Messungen von Gelen und Feststoffen, unter anderem aufgrund einer möglichen Inhomogenität, Doppelbrechung und Lineardichroismus zeigen. Diese Effekte sind hier nicht zu beobachten. Um einen eventuellen Einfluss weitgehend auszuschließen, wurden die Messungen häufig auch mit neuen Proben wiederholt und die Küvette mehrfach gedreht. Hierbei ließen sich keine Veränderungen in den erhaltenen Absorptionen erkennen. Abbildung 158

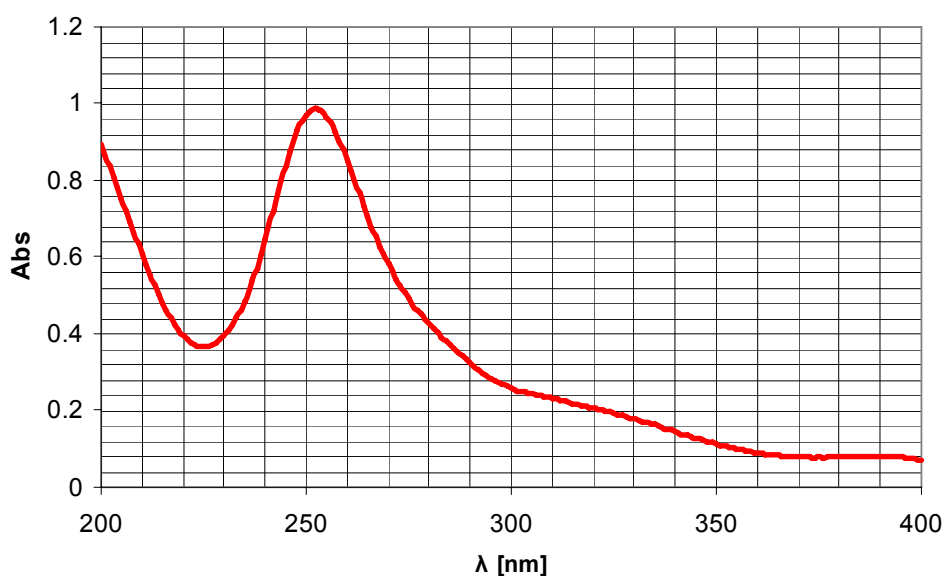
(oben) zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen circulardichroistischen Untersuchungen.



**Abbildung 158:** oben: CD-Spektren eines Gels von **33** in Di-*n*-butylether (15 Gew.%); unten: Absorptionsspektrum eines Gels von **33** in Di-*n*-butylether (1.5 Gew.%) bei 24 °C

Auf den ersten Blick erkennt man einen eindeutigen CD-Effekt bei 24 °C im Gel, mit einer Excitonenkopplung bei  $\lambda_{\text{max}} = 249$  nm. Beim Erwärmen verkleinert sich

der Effekt, bis er bei circa 85°C nahezu gänzlich verschwindet. Bei dieser Temperatur liegt makroskopisch eine Lösung vor. Die nicht ganz lineare Basislinie bei 85 °C lässt sich durch instrumentelle Einflüsse, eventuelle kleinere Aggregate in Lösung, beziehungsweise durch die Stereozentren der Cholesterol-Einheiten erklären. Durch Abkühlen auf 24°C bildet sich der ursprüngliche CD-Effekt erneut aus. Die Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 249 \text{ nm}$  (Abbildung 158 unten) lässt sich dem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang der Titanocendichlorid-Einheit zuordnen. Um dies zu verifizieren, wurden UV/VIS-Spektren von Titanocendichlorid in Diethylether aufgenommen (Abbildung 159), in welchen das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$  zu finden ist.



**Abbildung 159:** UV/VIS-Spektrum von Titanocendichlorid in Diethylether

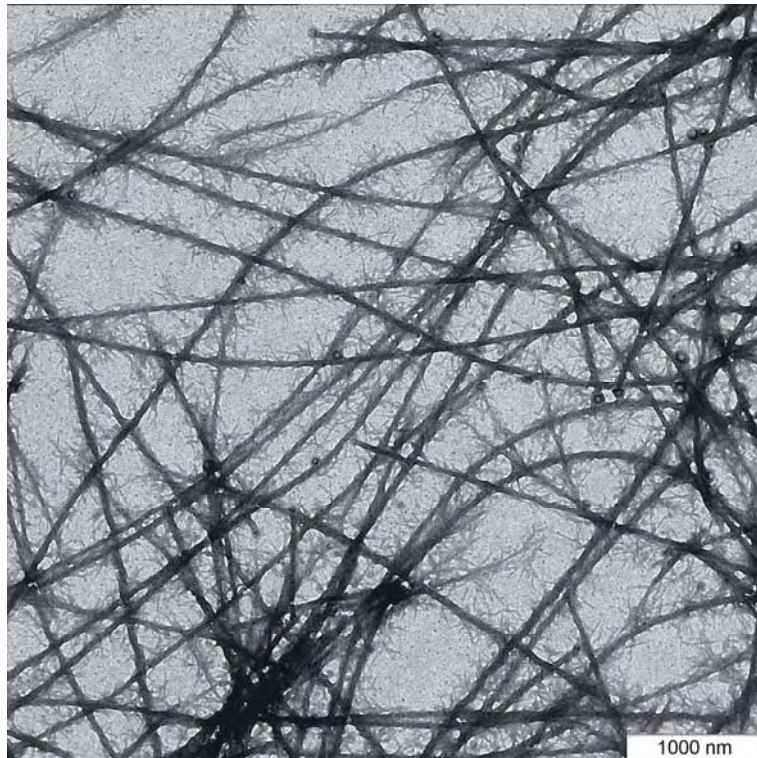
Die CD-Spektren zeigen eindeutig eine supramolekulare Chiralität<sup>214</sup> im Gel, welche in Lösung nicht zu beobachten ist. Diese muss folglich von der Aggregation der chiralen Cholesterol-Einheiten herrühren. Bei Erwärmung brechen die Aggregate auf, und der CD-Effekt nimmt ab. Die chromophore-Einheit im Komplex **33** ist das Titanocendichlorid. Somit muss zwangsläufig das Metallocen bei der Bildung der supramolekularen Netzwerke und Aggregate im Gel involviert sein. *Shinkai et al.*<sup>154c</sup> beobachteten in Gelen chiraler organischer ALS Gelatoren (**II.3.3.2.3**) ebenso CD-Spektren mit Excitonenkupplung. Das Auftreten dieser konnte auf eine helikale wendeltreppenartige Stapelung der Cholesterole zurückgeführt werden. Daraus folgend müssen auch die aromatischen Einheiten helikal angeordnet sein. (Abbildung 56, **II.3.3.3**).



### III.9.6 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

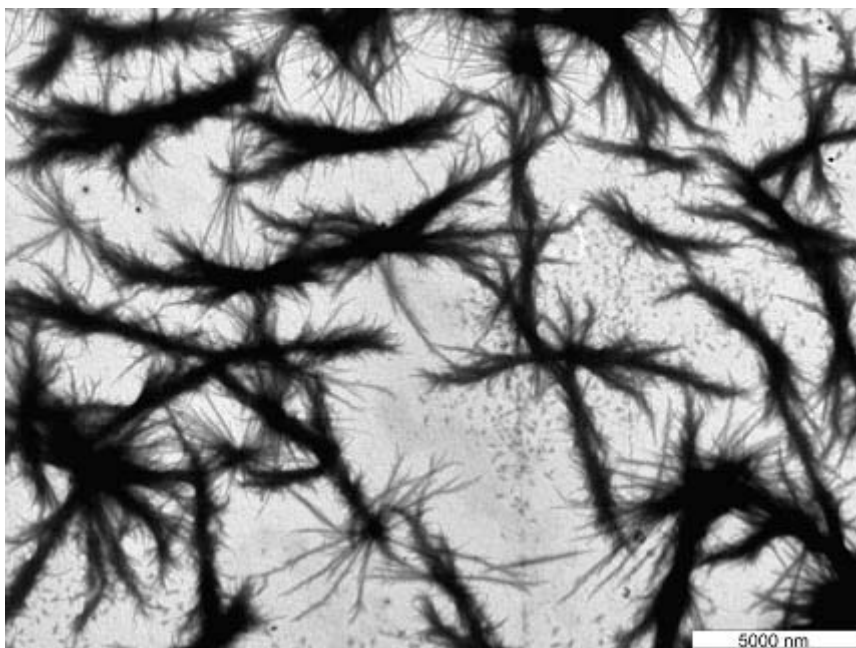
Zur Untersuchung der Nanostrukturen entsprechender Gele bieten Elektronenmikroskopische Untersuchungen einen hervorragenden Zugang. Aufgrund des Titanatoms in den Verbindungen **33** und **34**, ist ein Bedampfen der Proben zur Kontrasterhöhung im TEM nicht nötig. Die Probenpräparation erfolgt analog der in **V.5.2** beschriebenen Methode, wobei bei den metallorganischen Gelen von **33** und **34** aufgrund der Stabilität auf ein Arbeiten unter Schutzgas verzichtet wurde. Des Weiteren wurden Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze mesh 400 verwendet. Die Bilder wurden mit Hilfe eines Zeiss EM 912 OMEGA Gerätes (120 kV) am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam-Golm aufgenommen sowie am Institute for Molecules and Materials am Cluster for Molecular Chemistry, Radboud University Nijmegen an einem JEOL-JEM-1010 (80 kV).

Abbildung 160 zeigt die Struktur des Gelnetzwerkes von **33** (geminale Dimethylgruppe) in Toluol (1.5 Gew.%). Dieses Netzwerk inkorporiert das Lösungsmittel und bewirkt makroskopisch die Gelierung. Zu erkennen sind kleine Nanostrukturen mit einem Durchmesser von 15-35 nm. Diese Fasern verflechten sich ineinander und bilden größere Architekturen ( $\varnothing$  65-150 nm). Zu sehen ist ein Ausfransen dieser Strukturen sowie deren Helizität. Im Kühlschrank gealterte Proben (vier Wochen) weisen keine signifikanten Unterschiede auf.



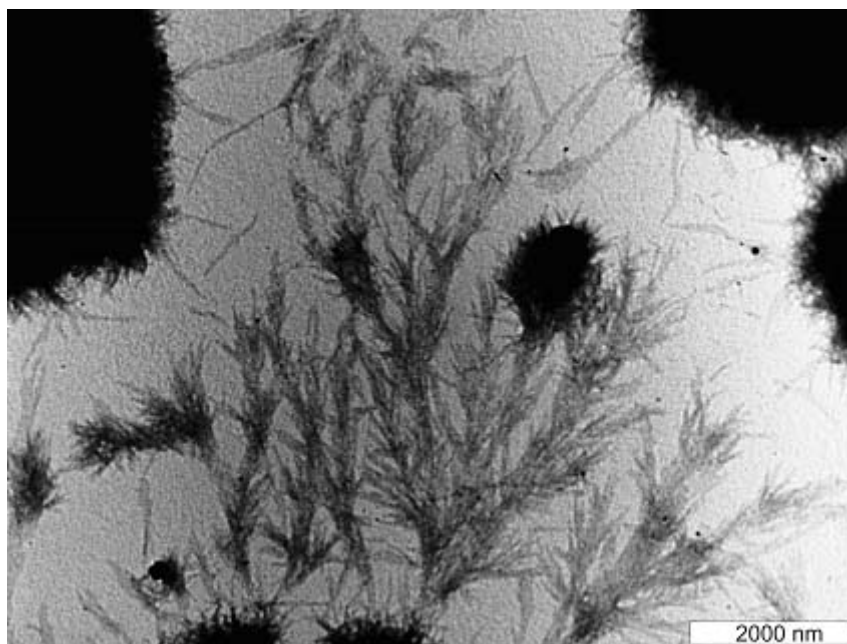
**Abbildung 160:** TEM Bild des Gelnetzwerkes von **33**  
in Toluol (1.5 Gew.%)

Abbildung 161 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines getrockneten Gels von **34** (Cyclohexyliden-Substituent) in Toluol (4 Gew.%). Wie in III.9.2 gezeigt, geliert **34** erst bei weitaus höheren Konzentrationen, die Bildung der Aggregate und Netzwerke scheint erschwert. Dies spiegelt sich in Abbildung 161 wieder: Im Vergleich zur Abbildung 160 sind die Strukturen weitaus größer und „ausgefranst“. Sie zeigen jedoch ebenso ein Ineinanderwickeln kleinerer Fasern.



**Abbildung 161:** TEM Bild des Gels von **34** in Toluol (4 Gew.%)

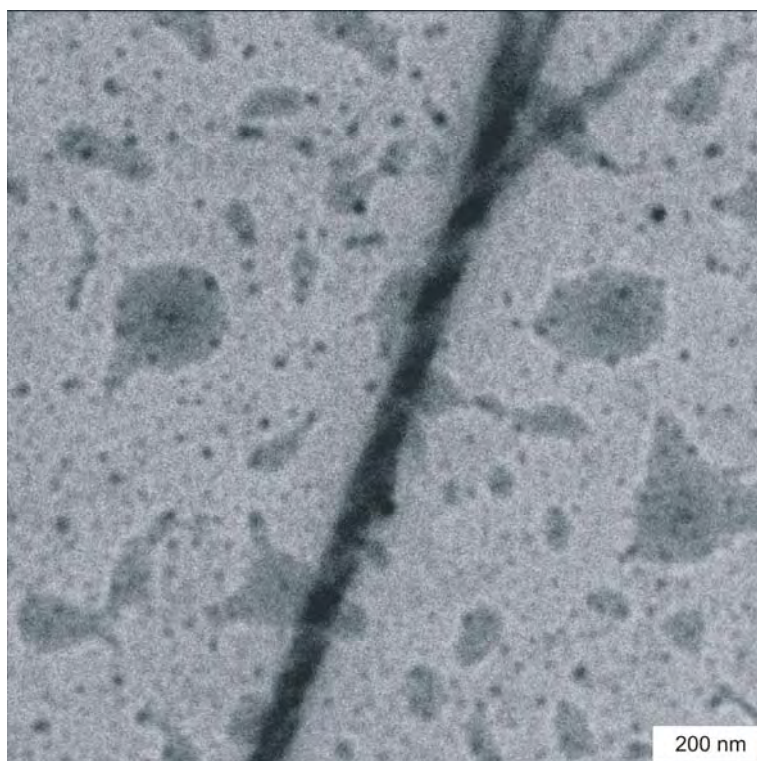
Noch ausgeprägter ist das Ausfransen im TEM-Bild (Abbildung 162) eines getrockneten Gels der Verbindung **35** (Linker um  $\text{CH}_2$ -Gruppe verlängert) in Toluol (5 Gew.%). **35** bildet in weitaus schlechterem Maße (höhere cgc, weniger Lösungsmittel III.9.2) als **33** Gele. Dies lässt sich entsprechend mit dem TEM-Bild korrelieren.



**Abbildung 162:** TEM Bild des Gels von **35** in Toluol (5 Gew.%)

Abbildung 163 zeigt die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer dieser spiralförmigen Struktur. Eine (*P*)-Helizität ist eindeutig erkennbar.

Im oberen Bereich des Bildes lässt sich das Verflechten dreier kleinerer Fasern beobachten ( $\varnothing$  25 nm).



**Abbildung 163:** Größere aus einzelnen kleineren Fasern ineinander gedrehte Struktur mit (*P*)-Helicität (Gel von **33** in Toluol 1.5 Gew.%)

Obwohl sich in TEM Bildern der getrockneten Gele von **33** in Aceton dasselbe Aufbauprinzip zeigt, weisen diese jedoch signifikante Unterschiede zu den Gelnetzwerken in Toluol auf.

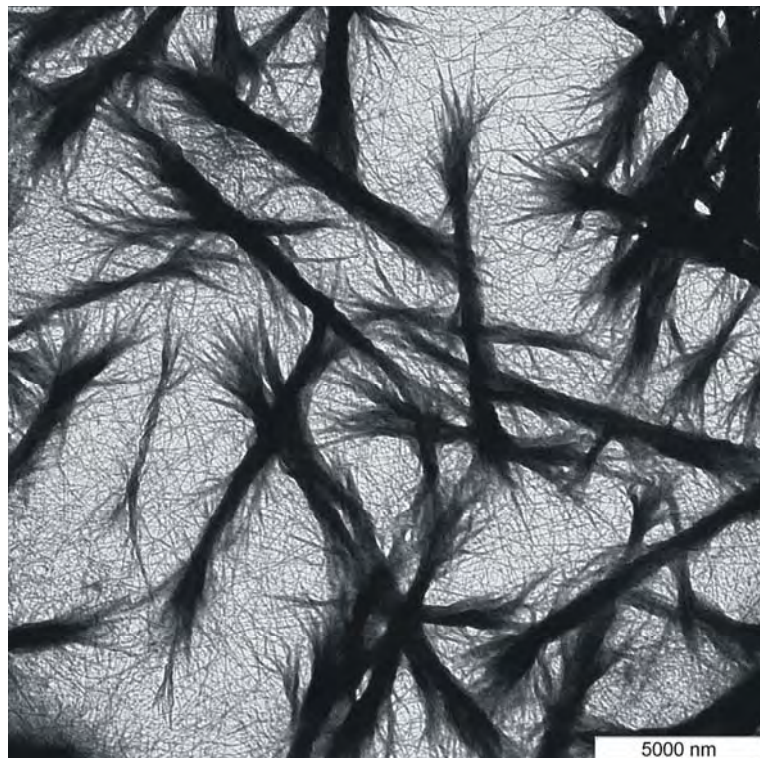
Aceton ist ein wesentlich polareres Lösungsmittel als Toluol, somit ist eine veränderte Morphologie zu erwarten. Eine eventuelle Koordination des Aceton Carbonylsauerstoffatoms könnte sich darüber hinaus ebenso auf die Struktur auswirken. So zeigt Abbildung 164 das gebildete supramolekulare Netzwerk des Titanocengelatators **33** in Aceton (1.5 Gew.%). Die kleineren Fasern verflechten sich zu weitaus größeren Strukturen ( $\varnothing$  600-900 nm).





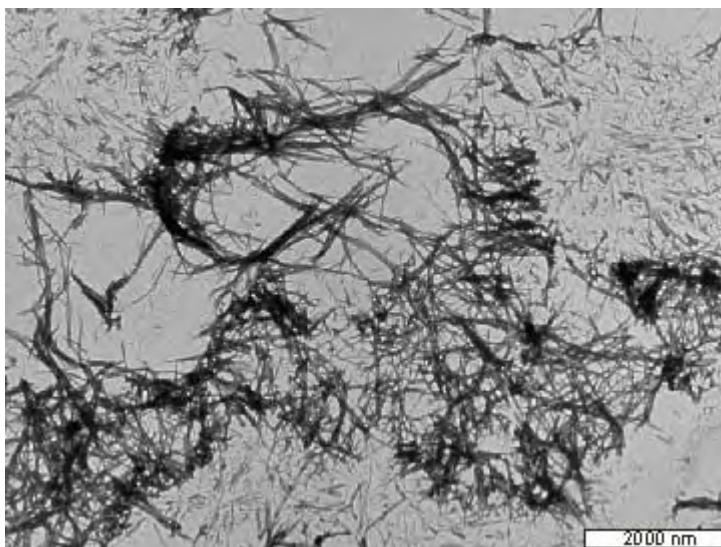
**Abbildung 164:** Netzwerkstruktur eines getrockneten Gels von **33** in Aceton (1.5 Gew.%)

In Abbildung 165 lassen sich die größeren Architekturen eindeutig erkennen. Durch das Ineinanderwickeln entstehen erneut die erkennbaren helikalen Strukturen.



**Abbildung 165:** Größere aus kleineren Fasern ineinander gewundene Strukturen

Der Vergleich der Gelstrukturen der Verbindung **33** (geminale Dimethylgruppe) und **34** (Cyclohexylidensubstituent) in Aceton zeigt erneut die schlechtere Netzwerk- und Gelbildung von **34** (Abbildung 166). Ein Ineinanderwickeln der Fasern ist fast nicht mehr zu erkennen.



**Abbildung 166:** Gelfasern von **34** in Aceton (5 Gew.%)

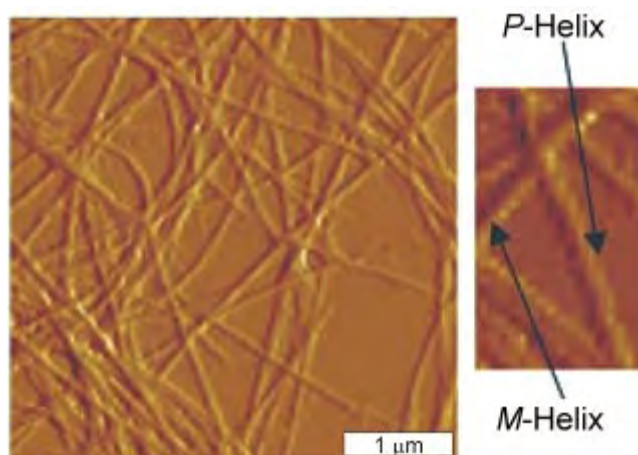
Obwohl auf den ersten Blick das faserige Netzwerk in Aceton-Gelen verändert scheint, ist das Aufbauprinzip aus kleinen Fasern vergleichbar.

### III.9.7 Rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen an Gelen von **33**

Um Strukturen im Nanometerbereich zu erforschen, bedient man sich des Öffters der Rasterkraftmikroskopie. (vgl. **III.8.2.5**). Für weiche Materialien und Proben - wie die metallorganischen Gele - können Messungen im so genannten Tapping Mode (**V.5.4**) zufrieden stellende Ergebnisse liefern.

Die im Folgenden gezeigten Untersuchungen fanden am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam Golm statt (Geräte und Messbedingungen siehe **V.5.4**)

Abbildung 167 zeigt das Netzwerk eines getrockneten Gels in Toluol (1.5 Gew.%). Die Abmessungen der Strukturen entsprechen denen der TEM-Mikroskopie.

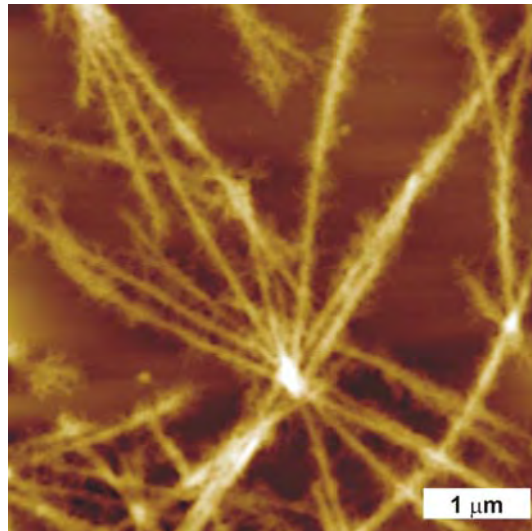


**Abbildung 167:** AFM-Aufnahme der Netzwerkstruktur eines Gels von **33** (1.5 Gew.% in Toluol) sowie helikale Strukturen in der Ausschnittsvergrößerung

In der Ausschnittsvergrößerung sind eindeutig die helikalen Architekturen zu erkennen, wobei sowohl (*M*)- wie auch (*P*)-Helicität zu beobachten ist. Das gleichzeitige Auftreten beider Formen ist für ALS-Gelatoren ein bekanntes Phänomen und wurde in der Literatur des Öfteren beschrieben.<sup>148b,154c</sup>

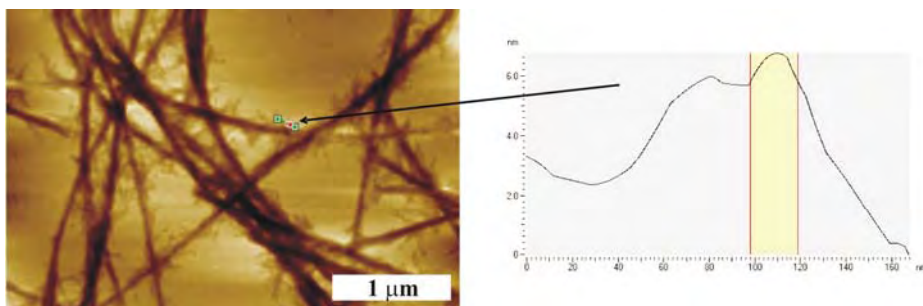
Aufgrund der CD-Messungen (III.9.5) muss jedoch eine der helikalen Formen im Überschuss vorhanden sein. Aus mehreren AFM-Messungen an unterschiedlichen Bereichen der Probe zeigt sich, dass die Stränge meistens Linkshändigkeit (*M*) aufweisen und somit die Stereoinformation der Cholesterol-Einheit der Einzelmoleküle die supramolekulare Chiralität<sup>214</sup> induziert.

Abbildung 162 zeigt neben dem Netzwerk an einer weiteren Stelle der Probe das Ausfransen der Stränge.



**Abbildung 168:** Netzwerk und Ausfransen der Fasern  
(Gel in Toluol 1.5 Gew.%)

Erkennbar im AFM ist das, auch in TEM Bildern beobachtete, Aufwickeln kleinerer Fasern zu den helikalen größeren Architekturen. Abbildung 163 zeigt ein Profil über kleinere Fransen mit einem Durchmesser von 20 nm. Die Größenordnungen der Strukturen, sowie den helikalen Strängen entsprechen denen der TEM Untersuchungen.



**Abbildung 169:** Profilmessung an kleinen Fasern



### III.9.8 Cryo-Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Cryo-SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie bietet einen weiteren Zugang zur Abbildung von nanostrukturierten Materialien. Durch die Messmethode gewinnt man hier einen hervorragenden dreidimensionalen Eindruck. Bei den Standardverfahren der Elektronenmikroskopie und den AFM Messungen müssen getrocknete Gele vermessen werden, beziehungsweise das Lösungsmittel verdampft unter den Hochvakuumbedingungen.

Bei der Cryo-Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren, so dass auch lösungsmittelhaltige Gele gemessen werden können. Gerade für die Gele bietet sich der Vorteil, im eingefrorenen Zustand das Gel mit Solvens zu messen und mit anderen Untersuchungen zu vergleichen.

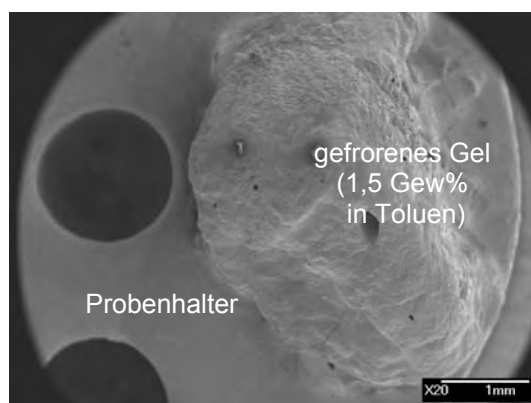
Das Gel wird auf dem Probenhalter in flüssigem Stickstoff eingefroren, bei welchem die Gasphase ständig abgepumpt wird. Somit erhält man einen so genannten „Nitrogen slush“ in welchem der *Leidenfrost* Effekt verhindert wird: Eine isolierende Luftschicht zwischen Probe und Stickstoff ist somit nicht mehr möglich. Infolgedessen wird die Probe schnellstmöglich zerstörungsfrei sowie ohne das Einkondensieren von Wasser eingefroren. Die Oberfläche der Probe kann nun abgeschnitten werden. In der Präparationskammer werden die Proben unter Vakuumbedingungen einige Minuten leicht erwärmt (Tabelle 18), so dass einzelne Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche verdampfen und die Strukturen freilegen.

**Tabelle 18:** Ätzzeiten zur Präparation der Cryo-SEM Proben

Lösungsmittel	Ätzzeit t [min]	bei T [°C]
Toluen	5	-120
Aceton	5	-130
Essigsäureethylester	5	-120
Dimethylsulfoxid	12	-90

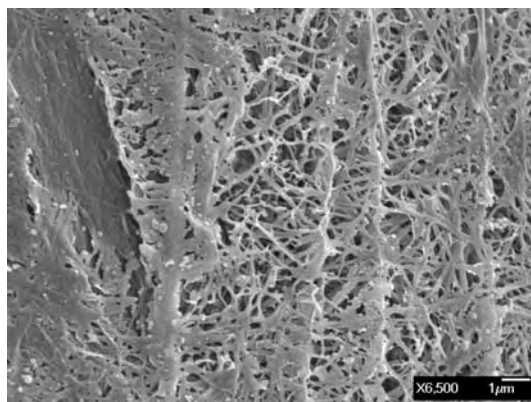
Im Folgenden wurden die Gelproben mit einer 1,5 nm Schicht aus Gold/Palladium mittels eines BALZERS sputtering device beschichtet. Daraufhin wird die Probe auf dem Träger (Abbildung 170) in das Mikroskop transferiert. Diese Messungen wurden am Institute for Molecules and Materials

am Cluster for Molecular Chemistry, Radboud University Nijmegen, in den Niederlanden in der Arbeitsgruppe Nolte durchgeführt.



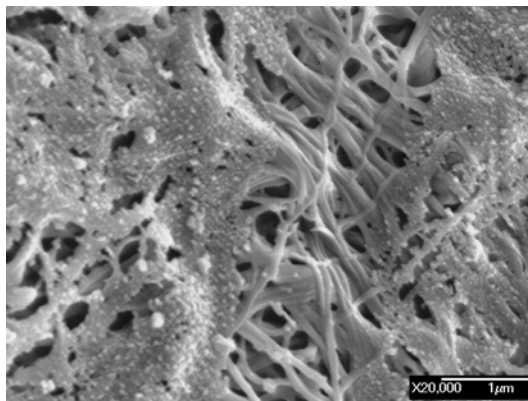
**Abbildung 170:** gefrorenes Gel auf Probenhalter

Cryo-SEM Messungen eines Gels von **33** in Toluol (1.5 Gew.%) zeigen die Abbildungen 171 und 172. Zu erkennen ist ein Ineinandergreifen und Umwickeln der Strukturen zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus Fasern. Im linken Teil von Abbildung 171 zeigt sich gefrorenes Toluol, unter welchem dieselben Strukturen erscheinen. An fast allen der freigelegten Strukturen befinden sich noch Reste des Solvens.



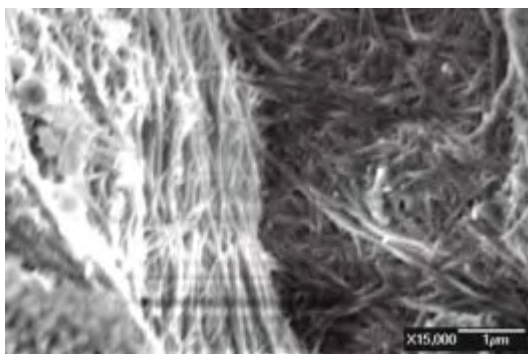
**Abbildung 171:** Cryo-SEM Bild eines Gels von **33** in Toluol (1.5 Gew.%)

Die Nahaufnahme dieser Probe (Abbildung 172) veranschaulicht in eindeutiger Weise die Dreidimensionalität des Netzwerkes und liefert eine Vorstellung für die Inkorporation des Lösungsmittels.



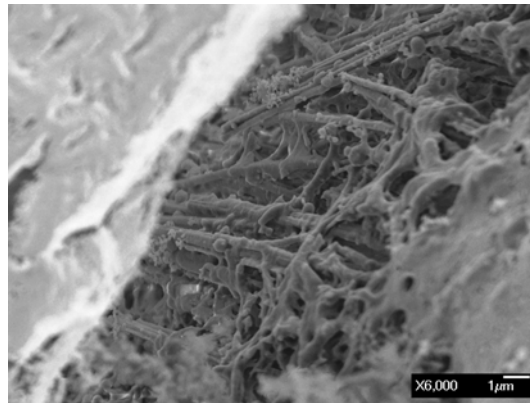
**Abbildung 172:** Cryo-SEM Bild eines Gels in von **33** in Toluol (1.5 Gew.%) in höherer Vergrößerung

Cryo-SEM-Bilder von Gelen von **34** (Cyclohexylidensubstituent) in Toluol (4 Gew.%) (Abbildung 173) zeigen ebenso wie **33** (geminale Dimethylgruppe) die faserige Struktur. Aufgrund der höheren Konzentration ist jedoch ein wesentlich dichteres Netzwerk zu beobachten.



**Abbildung 173:** Cryo-SEM Bild eines Gels von **34** in Toluol (4 Gew.%)

Abbildung 174 zeigt die Morphologie des Gelnetzwerkes, gebildet von **33** in Aceton (1.5 Gew.%). Wie bereits die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder zeigten (III.9.5), sind die gebildeten Stränge weitaus größer und länger.

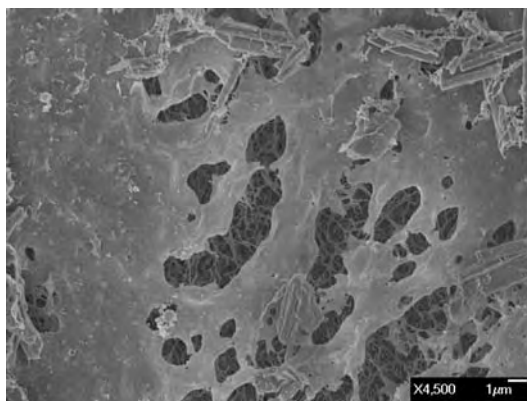


**Abbildung 174:** Cryo-SEM Bild eines Gels von **33** in Aceton (1.5 Gew.%)

Die Stränge in den Cryo-SEM Aufnahmen der Toluol- und Aceton Gele haben vergleichbare Durchmesser (Toluol: 70-130 nm, Aceton: 400-900 nm) und Längen ( $\gg 1 \mu\text{m}$ ) wie entsprechende Strukturen der TEM- und AFM-Bilder. Auch die oben beschriebenen kleineren Fasern sind in den Strukturen teilweise erkennbar. In den Gelnetzwerken der Cryo-SEM Bilder befindet sich zum größten Teil noch Lösungsmittel an den Architekturen, so dass das Ausfransen der Fasern nicht eindeutig zu sehen ist.

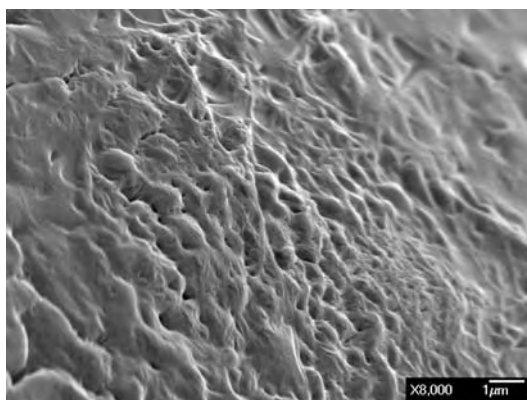
Die Cryo-Rasterelektronenmikroskopie ist somit eine direkte und milde Methode zur Untersuchung von Proben im Solvens. Die Strukturen der Cryo-SEM-, AFM- und TEM- Messungen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Folglich können Trocknungseffekte der Gelnetzwerke bei der AFM und TEM ausgeschlossen werden. Selbst bei Trocknung der Gele im Hochvakuum sind dieselben Strukturen beobachtbar.

Die Aufnahme eines gefrorenen Essigsäureethylester-Gels (1.5 Gew.%). (Abbildung 175) zeigt, dass unterhalb der Öffnungen in der gefrorenen Oberfläche, das dreidimensionale Netzwerk aus Fasern sichtbar wird. Der Durchmesser der Fasern (25-90 nm) ist vergleichbar mit denen der Toluol-Gele.



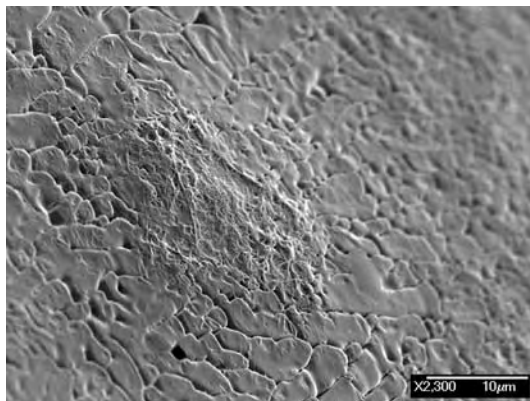
**Abbildung 175:** Cryo-SEM Bild eines Gels von **33** in Essigsäureethylester (1.5 Gew.%)

Dimethylsulfoxid besitzt einen äußerst geringen Dampfdruck. Infolgedessen erwies es sich als äußerst schwierig, durch vorsichtiges Abdampfen der Solvensmoleküle von der Oberfläche, die Strukturen bei entsprechenden Temperaturen freizulegen (Tabelle 18). Somit (Abbildungen 176-178) befindet sich an den Strukturen noch sehr viel Dimethylsulfoxid.



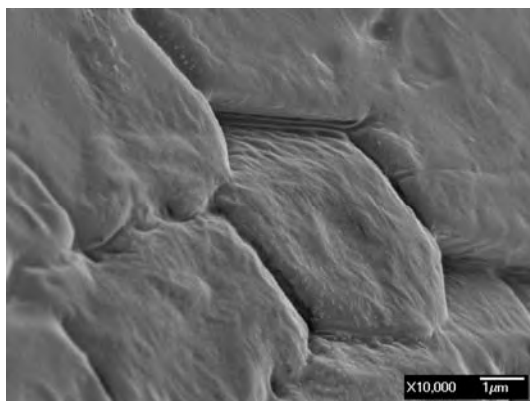
**Abbildung 176:** Cryo-SEM-Aufnahme eines Gels von **33** in Dimethylsulfoxid (2 Gew.%)

Trotzdem lässt sich ein faseriges dreidimensionales Netzwerk, umgeben vom Lösungsmittel (Abbildung 176), erkennen. Interessanterweise bildet die gesamte Probe Risse im eingefrorenen Dimethylsulfoxid (Abbildung 177). An einer entsprechenden Blindprobe mit DMSO, ohne Verbindung **33**, tritt dieses Phänomen trotz derselben Präparations- und Messbedingungen nicht auf. Somit hängt dieser Effekt direkt mit der Bildung des Netzwerkes sowie des Gels zusammen.



**Abbildung 177:** teilweise freigelegtes Netzwerk sowie Risse in der Probe des DMSO-Gels von **33** (2 Gew.%)

Die vergrößerte Aufnahme (Abbildung 178) zeigt, dass sich infolge der Risse definierte Strukturen des eingefrorenen Dimethylsulfoxids ausbilden. In diesen Hohlräumen sind die faserigen Netzwerkstrukturen zu erkennen.



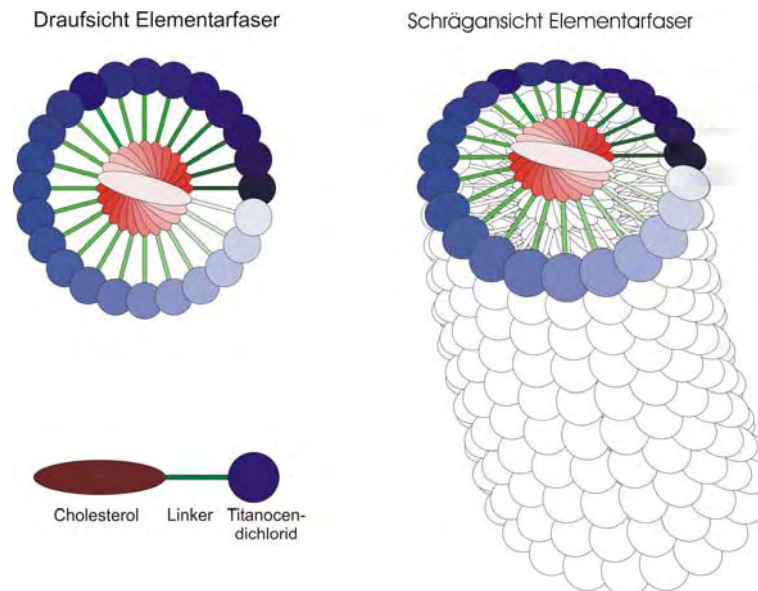
**Abbildung 178:** Strukturen des gefrorenen Dimethylsulfoxids und Fasern eines Gels von **33**

### III.9.9 Aggregationsmodell der niedermolekularen metallorganischen ALS-Gelatoren

Mittels der durchgeführten Untersuchungen und Messungen (**III.9.4-III.9.8**) konnte ein Aggregationsmodell entwickelt und vorgeschlagen werden<sup>8,23</sup>, was erheblich zum Verständnis der Gelierfähigkeit, Bildung des Netzwerkes und Aggregation der Moleküle beiträgt.

Bei der metallorganischen Verbindung **33** handelt es sich um einen ALS-Gelator (**II.3.3.2**). Aus den temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR Spektren (**III.9.4**) lässt sich auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Cholesterol-

Einheiten schließen. Dies führt zu einer Stapelung der Moleküle. Die CD-Messungen deuten auf eine helikale Anordnung des Titanocens und somit auch der Steroideinheiten hin (**III.9.5**). Eine wendeltreppenartige Anordnung ist sehr wahrscheinlich (Abbildung 179). Vergleichbare Aggregation der Moleküle ist bei organischen ALS-Gelatoren literaturbekannt.<sup>148b,154c</sup>



**Abbildung 179:** Aggregationsmodell für Elementarfasern von **33**

Aus den Elektronen- und Rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen (**III.9.6-III.9.8**) lässt sich auf ein Ineinanderwickeln der Elementarfasern zu größeren Aggregaten schließen. Makroskopisch gesehen ist dies vergleichbar mit dem Spinnen eines Wollfadens (Abbildung 180).



**Abbildung 180:** Wollfaden als „makroskopisches Aggregationsmodell“

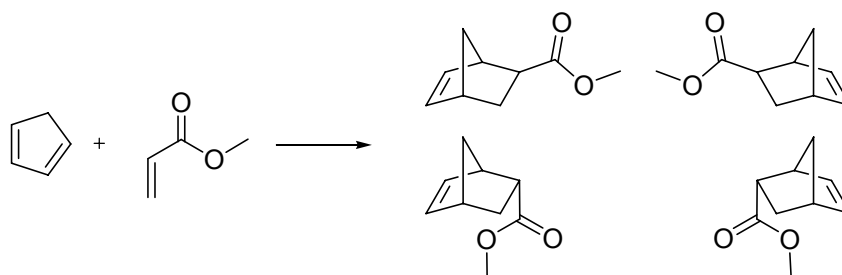
### III.9.10 Untersuchung des Titanocencholesterol-Derivats **33** auf katalytische Eigenschaften

Wie in **II.2** beschrieben, besitzen Titanverbindungen ein immenses Potential vor allem als Katalysatoren sowie Elektronentransferreagenzien in zahlreichen Reaktionen. Besonders Titanocenverbindungen haben sich zu einem sehr nützlichen Werkzeug etabliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der niedermolekulare metallorganische Cholesterol-substituierte-Titanocendichlorid-Gelator **33** auf seine Verwendung als Katalysator in einigen Beispielreaktionen untersucht. Neben der homogenen Reaktionsführung in Lösung wurden auch Reaktionen in der Gelphase untersucht.

#### III.9.10.1 *Diels-Alder*-Reaktionen

Die *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester (Abbildung 181) eignet sich als Modellreaktion für die Untersuchung einer möglichen Lewis-Säure-Katalyse, einer entsprechenden Beschleunigung, beziehungsweise einer verbesserten *endo/exo* Selektivität.





**Abbildung 181:** *Diels-Alder*-Reaktion von Acrylsäuremethylester mit Cyclopentadien

Die Durchführung in Anwesenheit von Titanotetrachlorid<sup>215</sup> sowie Titanocen-Komplexen<sup>216a,b</sup> lieferte in der Literatur verbesserte *endo/exo* Selektivitäten.

Die nachfolgend (Tabelle 19) beschriebenen *endo/exo* Verhältnisse wurden mittels GC/MS (**V.5.12**), nach jeweils einer Stunde Reaktionszeit bestimmt. Um das Titanocencholesterol-Derivat aus der Reaktionslösung zu entfernen, wurde eine kurze Säulenchromatographie im selben Lösungsmittel durchgeführt (Durchführung **V.7.6**). Hierbei wurde die Säule entsprechend der Reaktionstemperatur gekühlt, um Änderungen der Reaktionsbedingungen auszuschließen.

**Tabelle 19:** Untersuchung der Katalysatoreigenschaften von Verbindung **33** in *Diels-Alder*-Reaktionen von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester in THF, 1h

	Bei 20°C			Bei -20°C		
	Lsg in THF	Lsg in THF + 20 mol% <b>33</b>	Gel von <b>33</b> in Toluol (2 Gew.%)	Lsg in THF	Lösung in THF + 20 mol% <b>33</b>	Gel von <b>33</b> in Toluol (2 Gew.%)
<i>endo</i> Produkt	78%	82%	81%	86%	87%	84%
<i>exo</i> Produkt	22%	18%	19%	14%	13%	16%
Ausbeute	34%	33%	17%	22%	21%	11%

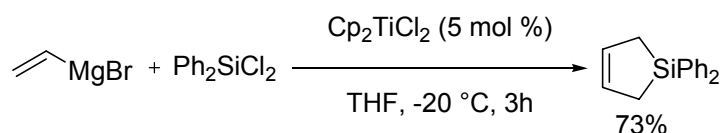
Die Reaktion bei 20°C, in einer Lösung von Tetrahydrofuran wies ein *endo/exo* Verhältnis von 1/0.28 auf. In Anwesenheit des Titanocencholesterol-Derivats **33** in homogener Lösung zeigte sich eine nur unwesentliche Änderung zu 1/0.22, so auch die Reaktion im Gel zu einer nur marginalen Änderung führte (*endo/exo* 1/0.23). Reaktionsführung bei -20°C liefert ein wenig mehr *endo*-Produkt, jedoch zeigt auch hier die Anwesenheit der Verbindung **33**, im Rahmen der Fehlergrenzen, keine eindeutige Selektivitätssteigerung. Bei Durchführung im Gel zeigt sich jedoch eine drastische Verminderung der Ausbeute um ungefähr 50%. Um eine Zerstörung der Gele zu vermeiden,

wurde entsprechend auf Rühren verzichtet. Die Ausbeuteminimierung kann entsprechend auf mangelnde Diffusion zurückgeführt werden.

Im Rahmen der *Diels-Alder*-Reaktion scheint Verbindung **33** keine Lewis-Säure-Base-Katalyse einzugehen. Titanocendichlorid ist eine nur schwache Lewis-Säure. Des Weiteren ist bekannt<sup>216c</sup> dass die Lewis-Acidität von Titanocen-Komplexen neben den elektronischen Effekten der Substituenten ebenfalls sehr stark vom sterischen Einfluss abhängt. Letzterer könnte darüber hinaus, aufgrund der Cholesterolester-Einheit auch eine Koordination des Acrylsäuremethylesters an das Titan(IV) verhindern.

### III.9.10.2 Titanocendichlorid-katalysierte Reaktion von Vinylmagnesiumbromid mit Diphenyldichlorsilan

Literaturbekannt<sup>217</sup> ist die durch Titanocendichlorid-katalysierte Reaktion von Vinylmagnesiumbromid mit Diphenyldichlorsilan zu 1,1-Diphenyl-2,5-dihydro-1*H*-silol (Abbildung 182).



**Abbildung 182:** Titanocendichlorid-katalysierte Reaktion zu 1,1-Diphenyl-2,5-dihydro-1*H*-silol.

Obige Reaktion wurde analog der Literaturvorschrift<sup>217</sup> im Rahmen dieser Arbeit in Anwesenheit des Titanocenderivats **33** durchgeführt. Bei vorsichtigem Zutropfen des Grignard-Reagenzes zeigte sich jedoch direkt eine Zerstörung der Verbindung **33**. In NMR-spektroskopischen Untersuchungen ließ sich das Produkt, 1,1-Diphenyl-2,5-dihydro-1*H*-silol, nicht nachweisen. Die Vermutung liegt nahe, dass Verbindung **33** direkt vom reaktiven Vinylmagnesiumbromid angegriffen wird. Auch die Durchführung bei -45 °C führte zur Zersetzung von **33**. In Lösung findet die Reaktion zum Produkt nicht statt. Es tritt Zersetzung auf. Folglich wurde auf die Untersuchung im Gel verzichtet.

### III.9.10.3 *Sakurai*-analoge Reaktion

Der nukleophile Angriff von Allyltributylstannan lässt sich mittels lewissaure Titanverbindungen stereoselektiv katalysieren (Abbildung 183).<sup>218</sup> Hierbei handelt es sich um eine der *Sakurai*-Reaktion analoge Durchführung.<sup>219</sup>

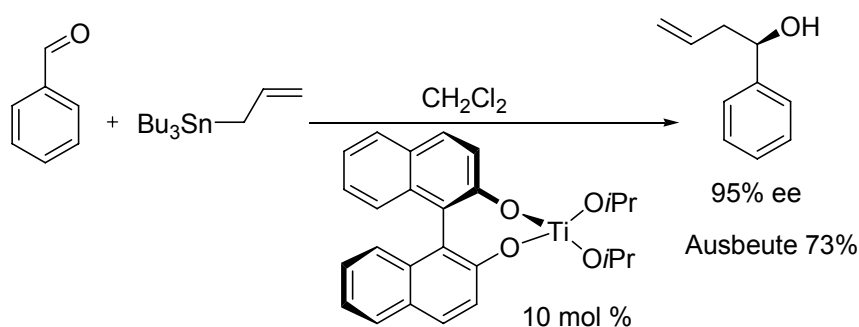
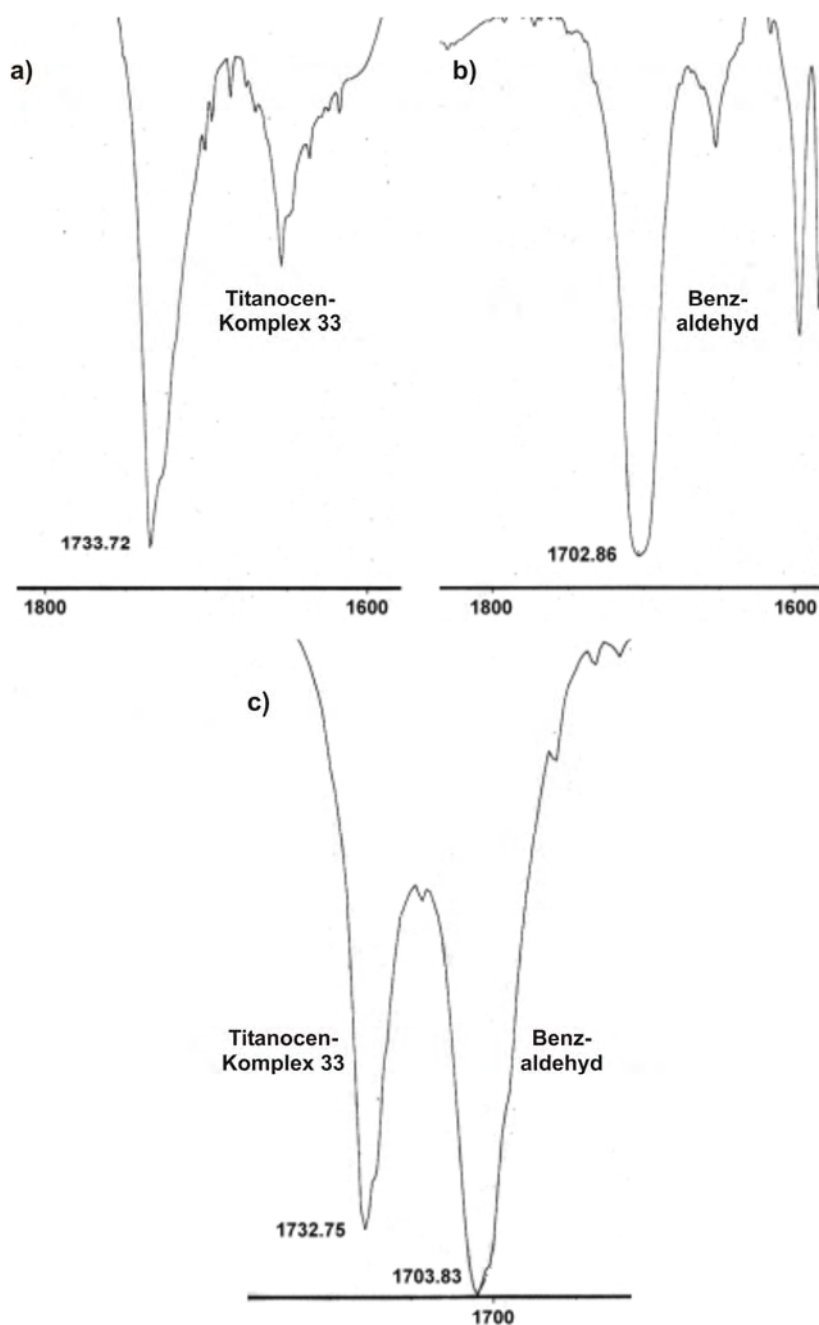


Abbildung 183: Sakurai analoge Reaktion

Diese Reaktion wurde analog nach der Versuchsvorschrift von *Hashimoto et. al.*<sup>218</sup> in dieser Arbeit in Anwesenheit von 30 mol% der Titanocencholesterol-Verbindung **33** in Dichlormethan durchgeführt. Ein entsprechendes Produkt konnte weder nach vier, 24 noch 48 Stunden Reaktionszeit nachgewiesen werden. Auch hier (vgl. III.9.9.1) zeigte sich, dass Verbindung **33** nur eine sehr schwache Lewis-Acidität besitzt. Auf weitere Untersuchungen der Reaktion im Gel wurde verzichtet, da bereits in Lösung entsprechende Produkte nicht erhalten werden konnten.

Eine eventuelle Koordination des Titanzentrums am Sauerstoffatom des Benzaldehyds verändert die Elektronendichte im CO-Fragment und könnte an einer Verschiebung der Carbonylbande im Infrarotspektrum beobachtbar sein. Für diese Untersuchung wurden zuerst Lösungsspektren des Titanocen-Komplexes **33** (Abbildung 184a) sowie von Benzaldehyd (Abbildung 184b) in Dichlormethan aufgenommen. In diesem Lösungsmittel sind beide Verbindungen gut löslich, und es zeigt keine störenden IR-Banden im Bereich der zu erwartenden CO-Schwingungen. Nun wurde eine äquimolare Mischung aus Komplex **33** und Benzaldehyd in Dichlormethan gelöst und nach zehn Minuten im IR-Spektrometer vermessen (Abbildung 184c).



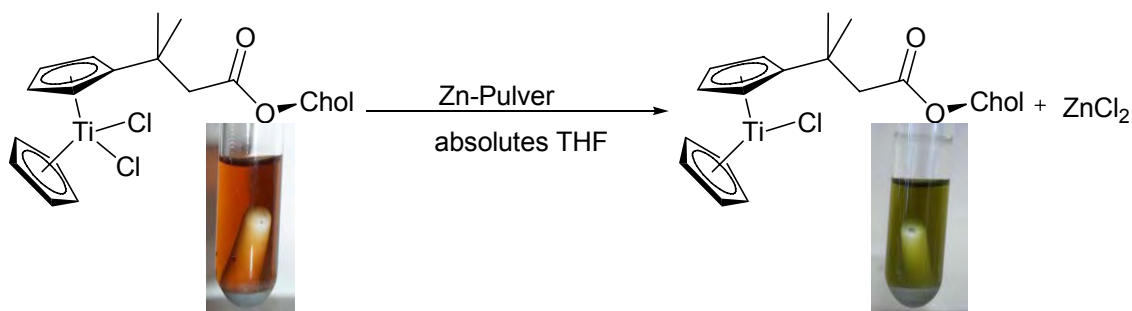
**Abbildung 184:** Carbonylbanden in Infrarotspektren (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von a) Titanocen-Komplex **33**, b) Benzaldehyd, c) Titanocen-Komplex **33** + Benzaldehyd, x-Achse: Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )

Die charakteristischen CO-Banden finden sich bei  $1733.72 \text{ cm}^{-1}$  (Komplex **33**) und  $1702.68 \text{ cm}^{-1}$  (Benzaldehyd). Das Gemisch beider Verbindungen (Abbildung 184c) weist im Rahmen der Fehlergrenzen keine Verschiebung der CO-Schwingung des Benzaldehyds auf. Eine Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe des Aldehyds mit dem Titanzentrum scheint somit nicht vorhanden zu sein.

### III.9.10.4 Reduktion des Titanocenderivats **33** und Test auf Gelierfähigkeit

Titanocen(III)chlorid-Derivate besitzen hervorragende Eigenschaften zum Beispiel zur Katalyse von radikalischen Zyklisierungen (**II.2**). Dementsprechend wurde in dieser Arbeit das Titanocencholesterol-Derivat nach Literaturvorschrift mit Zink-Staub reduziert<sup>220</sup> und auf Gelbildungseigenschaften überprüft.

Abbildung 185 zeigt die Reduktion der Verbindung **33** zum Titan(III) Derivat mittels Zinkstaub in absolutem Tetrahydrofuran unter Argonschutzgas. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, bei -10°C, ließ sich ein grüner Feststoff erhalten.



**Abbildung 185:** Reduktion von **33** zum Titan(III) Derivat

Die Farbveränderung zeigt die erfolgreiche Reduktion. Gelierungsexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln blieben jedoch ohne Erfolg (Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Test auf Gelierfähigkeit der zum Ti(III) reduzierten Verbindung **33**

Lösungsmittel	Eigenschaft <sup>a</sup>
Hexan	p
Toluen	l
Benzen	l
Dichlormethan	l
Chloroform	l
Diethylether	l
Essigsäureethylester	l
Aceton	l
Dimethylsulfoxid	l

<sup>a</sup> p: präzipitiert, l: löslich

Das Versagen der Gelbildung könnte sich mit einer leicht veränderten Geometrie der Verbindung erklären. Des Weiteren verändert sich auch die Polarität nach Abspaltung eines Liganden. Das Vorliegen von Dimeren der

reduzierten Verbindung in Lösung kann weitgehend ausgeschlossen werden. *Daasbjerg, Gansäuer* et. al. zeigten, dass bei Substitution der Cyclopentadienyleinheit mit Gruppen von größerem sterischen Anspruch, keine Dimere vorliegen.<sup>213a</sup>

### III.9.10.5 Fazit

Die Verbindung **33** lässt sich leider nicht als Katalysator für die beschriebenen Reaktionen verwenden, weder in Lösung noch im Gel. Wie oben genannt, scheint der Grund die mangelnde Lewis-Acidität zu sein und/oder ein erhöhter sterischer Anspruch.

Auch eine Verwendung des Titan(III)-Derivats als niedermolekularer metallorganischer Gelator führte nicht zum Erfolg. Eine Gelbildungsfähigkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Wie gezeigt, mag dies an der veränderten Polarität und/oder der Abspaltung eines Liganden liegen.

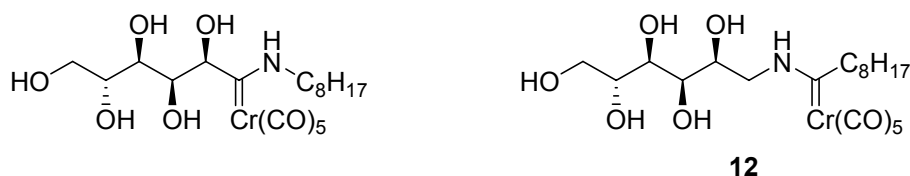
## IV Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Gebiet der niedermolekularen metallorganischen Gelatoren auf zur Gelierung befähigte weitere Carbenkomplexe sowie Metallocene ausgedehnt werden. Mittels nicht-kovalenter Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen) aggregieren die Moleküle, bilden Nanostrukturen und Netzwerke in Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten aus. Es kommt somit zur Gelierung der Solventien. Diese Verbindungen besitzen zumeist amphiphile Strukturen, so dass in dieser Arbeit weitere metallorganische Amphiphile dargestellt und in mehreren Fällen erfolgreich auf Gelbildungseigenschaften untersucht wurden.

Die von *Gansäuer et al.*<sup>115</sup> entwickelte modulare Synthese zu funktionalisierten Titanocendichloriden lieferte den ersten metallorganischen ALS-Gelator,<sup>8</sup> der auf Gelierungs- sowie katalytische Eigenschaften untersucht wurde. Durch Variation der Substitutionsmuster der Titanocene sowie Strukturveränderungen an den amphiphilen Carbenkomplexen ließen sich Struktur-Gelbildungs-Korrelationen ableiten.

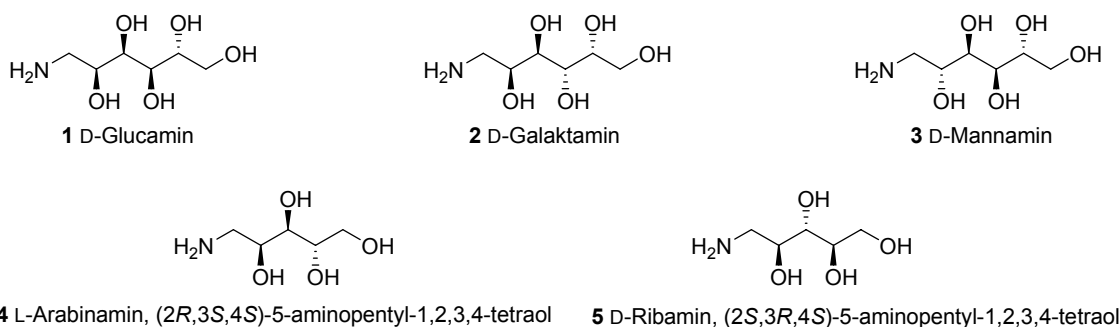
Die supramolekularen Nanostrukturen der Gele wurden mittels diverser spektroskopischer und analytischer Verfahren (NMR-, CD-, SAXS-, TEM-, AFM, SEM-Messungen) untersucht.<sup>8,23</sup> Folglich konnten Rückschlüsse auf die Aggregationsphänomene der Verbindungen gezogen werden. Darüber hinaus konnten mittels der oben beschriebenen Verfahren Aggregationsmodelle vorgeschlagen werden.

Der erste metallorganische Gelator<sup>7</sup> (Abbildung 186 links) zeigt eine amphiphile Struktur, in der eine Aminoalkylgruppe an einen aliphatischen zuckerfunktionalisierten Pentacarbonylcarbenchrom-Komplex gebunden ist. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein am Stickstoffatom invertiertes Bindungsmotiv „eingeführt“ (Abbildung 186 rechts) (III.3). Es zeigte sich, dass auch diese aliphatischen Aminodesoxyzuckerfunktionalisierten Pentacarbonylcarben-Komplexe (Verbindungen **12** und **13**) aromatische und chlorierte organische Lösungsmittel effizient gelieren (III.8.1).



**Abbildung 186:** Links: Erster metallorganischer Gelator; rechts: Metallorganischer Gelator **12** mit am Stickstoffatom invertiertem Bindungsmotiv

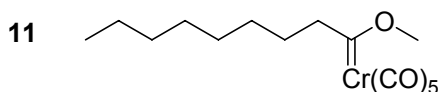
Die zur Synthese benötigten aliphatischen Amino-1-desoxykohlenhydrate **1-5** (Abbildung 187) wurden jeweils mittels einer zweistufigen Route dargestellt (III.1). Aufgrund der Reaktionsführung konnte bei der Synthese der Aminodesoxyzucker **1-5** auf Schutzgruppen verzichtet werden.



**Abbildung 187:** Synthetisierte Aminodesoxyzucker

Die in dieser Arbeit beschriebene Route zu Aminodesoxyzuckern erwies sich als erfolgreich für Pentosen und Hexosen in guten Ausbeuten.

Zur Einführung des Carbenkomplex-Fragments wurde der benötigte luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Alkylcarbenkomplex **11** (Abbildung 188) analog der *Fischer*-Route synthetisiert. (III.2)

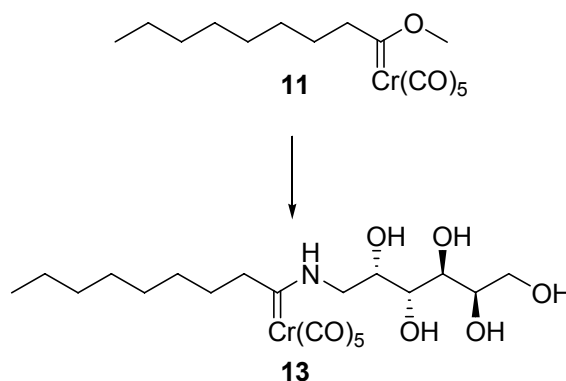


**Abbildung 188:** Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) **11**

Der entscheidende Schritt zur Darstellung der vorgestellten aliphatischen Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplexe **12-14** als potentielle metallorganische niedermolekulare Gelatoren findet sich in der Aminolysereaktion (Abbildung 189, III.3). Auf eine Schützung der Hydroxygruppen konnte, aufgrund des  $\pi$ -Donor-Charakters der Aminofunktion, verzichtet werden. Die Aminolysereaktion zu den Verbindungen **12-14** verläuft somit in Ausbeuten um 90%.



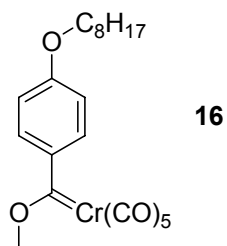
Problematisch zeigte sich anfangs die Aminolyse des sehr apolaren Alkylcarbenkomplexes **11** mit den sehr polaren aliphatischen 1-Amino-desoxyzuckern **1-5**. Hier sind die unterschiedlichen Lösungseigenschaften von Bedeutung. Durch die Wahl der geeigneten Co-Solventien und Reaktionsbedingungen konnten innerhalb relativ kurzer Reaktionszeit die Aminocarbenkomplexe (**III.3**) in guten Ausbeuten dargestellt werden. Die hier beschriebene Aminolysereaktion eröffnet somit einen Weg für die Reaktion von sehr polaren Aminokomponenten mit apolaren *Fischer*-Carbenkomplexen.



**Abbildung 189:** Aminolysereaktion am Beispiel von **11** mit D-Glucamin **2**

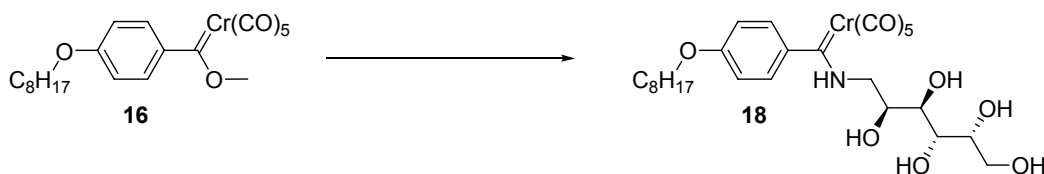
Das D-Glucamin- **12** und D-Galactamin-Derivat **13** bilden Gele mit aromatischen und chlorierten organischen Lösungsmitteln, während das D-Mannose-Derivat **14** keine Gelierung zeigt.

Die beschriebenen Aminocarbenkomplexe **12-14** erwiesen sich als sehr luft- und wasserempfindlich. Die  $\alpha$ -CH-Acidität in Nachbarschaft zum Kohlenstoffatom des Carbenkomplexes kann darüber hinaus auch zu unerwünschten Reaktionen führen. Zur Stabilisierung wurde in dieser Arbeit formal am Carbenkomplexzentrum ein Phenylenspacer eingeführt (Verbindung **16**, Abbildung 190, **III.4**).



**Abbildung 190:** Pentacarbonylcarbenchrom-Komplex mit Phenyleinheit **16**

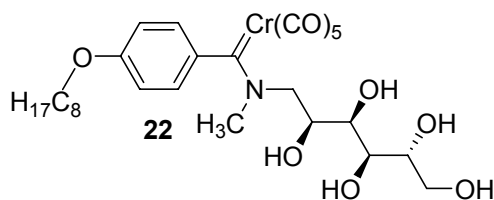
Die nachfolgende Aminolyse (Abbildung 191) lieferte weitere neuartige metallorganische niedermolekulare Gelatoren **17**, **18** (III.5), welche sich wesentlich stabiler gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigen als die Verbindungen **12-14**.



**Abbildung 191:** Darstellung des zuckerfunktionalisierten (D-galacto)-Aminocarben-Komplexes **18**

Neben der Reaktion mit den Aminodesoxyhexosen **1-3** wurde der phenylsubstituierte Pentacarbonylcarbenchrom-Komplex **16** auch mit den synthetisierten Aminodesoxypentosen **4**, **5** aminolysiert (III.5.5 und III.5.6).

Es wurde des Weiteren untersucht, ob das NH-Proton der Verbindungen **12-14** und **17-21** für die Aggregation und Gelbildung essentiell ist. Entsprechend gelang es, den *N*-methylierten Aminocarbenkomplex **22** (Abbildung 192) zu synthetisieren (III.5.7). Dieser Komplex geliert aromatische und chlorierte organische Lösungsmittel nicht, obwohl er dieselben Konfigurationen der C-Atome des Zuckerteils besitzt wie der Gelator **17** (D-gluco-Derivat).

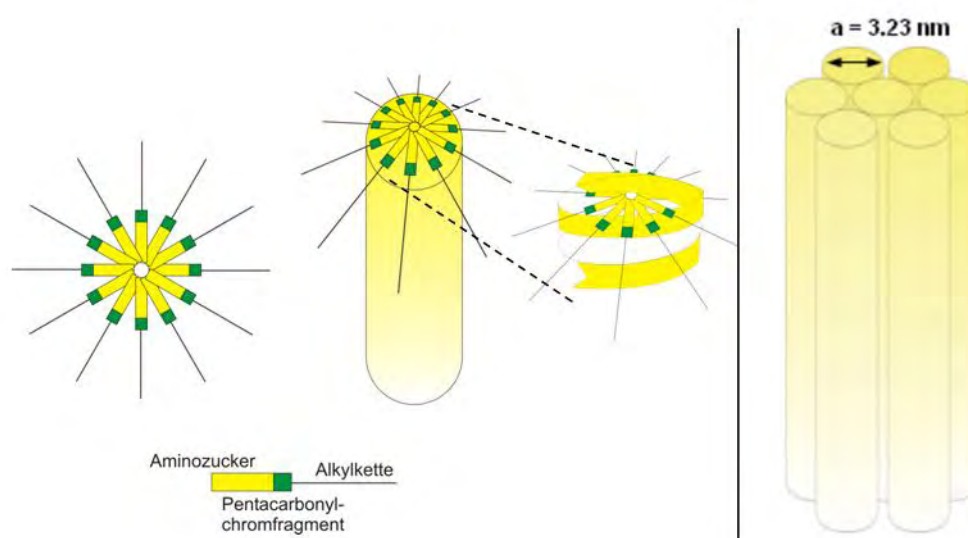


**Abbildung 192:** *N*-methyliertes Derivat **22**

Folglich scheint das NH-Proton an der Bildung der Netzwerke (höchstwahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen) und Gelierung des Lösungsmittels maßgeblich beteiligt zu sein. Aufgrund der strukturellen Unterschiede in der Zuckereinheit der Aminocarbenkomplex-Derivate **12-14** und **17-21** und deren unterschiedlichen Gelierungsfähigkeiten konnten Struktur-Gelbildungs-Korrelationen abgeleitet werden. Das Kohlenhydrat-Fragment spielt die entscheidende Rolle, so dass Wasserstoffbrückenbindungen, neben van-der-Waals-Wechselwirkungen, erheblich zur Aggregation beitragen.

Abhängig ist diese im Besonderen von der C2- und C3-Konfiguration der Zuckereinheit (Gelbildung bei (2*S*,3*R*)). (III.8.2.2). Des Weiteren bilden die Pentose-Derivate **20** und **21**, im Gegensatz zu den Hexose-funktionalisierten Komplexen **12** und **13**, keine Gele. Für die erfolgreiche Gelierung der Lösungsmittel sind somit fünf Hydroxyfunktionen nötig.

Das Phänomen der Selbstaggregation der Verbindungen **12**, **13**, **17**, **18** und der Aggregat-, Netzwerk- und Gelbildung wurden mittels verschiedener Methoden untersucht. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen von Molekülaggregaten (III.8.2.3), elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen dreidimensionale Netzwerke (III.8.1.2, III.8.1.3, III.8.2.4). In AFM-Bildern dieser Strukturen sind helikale Fasern zu erkennen (III.8.2.5), die die durch die Zuckereinheit induzierte supramolekulare Chiralität bestätigen. Einen weiteren Beitrag zum Verständnis der Aggregatbildung lieferten SAXS-Messungen (III.8.1.4). Letztendlich wird in dieser Arbeit ein Aggregationsmodell vorgeschlagen (III.8.1.5). Die Moleküle aggregieren scheibenförmig, helikal, wobei die Alkylgruppen nach außen zeigen (Abbildung 193). Die daraus gebildeten „Elementarzyylinder“ ordnen sich hexagonal an und bilden somit die Fasern des Netzwerkes aus.

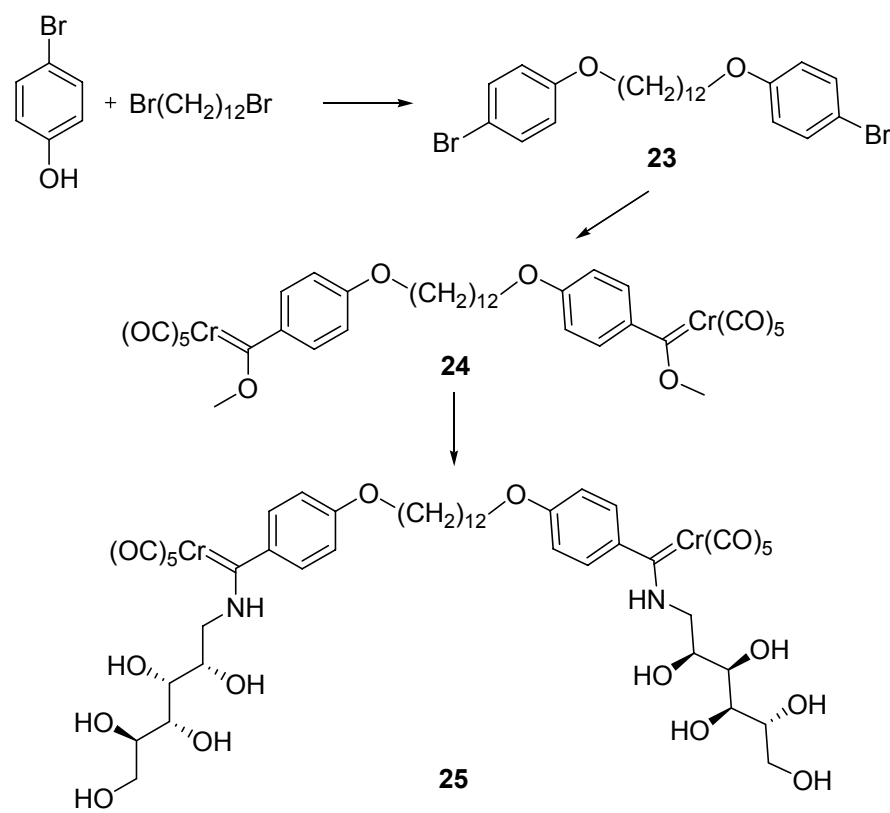


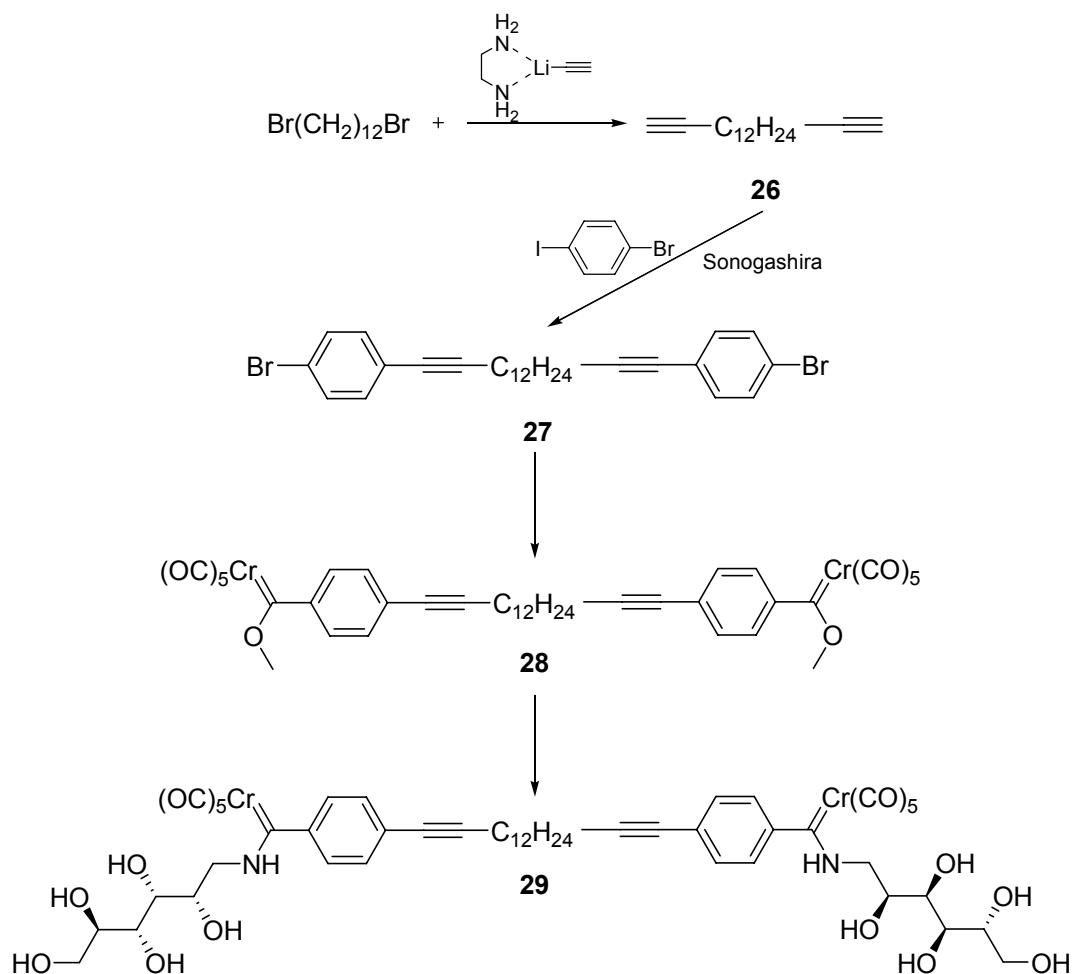
**Abbildung 193:** Aggregationsmodell, links: Aggregation der Moleküle zu Elementarzyylindern, rechts: Hexagonale Anordnung der Elementarzyylinder zur Faserbildung

Organische Bolaamphiphile (II.3.11) besitzen zwei polare Endgruppen, welche über eine apolare Einheit verknüpft sind. In dieser Arbeit wurden folglich zwei

zu den Aminocarbenkomplexen **17-21** analoge metallorganische Bolaamphiphile **25** und **29** (Abbildung 194) dargestellt (III.6) und auf ihre Neigung zur Gelbildung hin untersucht. Zuerst wurde jeweils die verknüpfende Einheit synthetisiert, dann zum Biscarbenkomplex umgesetzt und letztendlich der Aminolysereaktion zugeführt. Der apolare Teil der Verbindung **29** ist ein Bisalkin, welches in dieser Arbeit durch eine einfache, schnelle und effektive Route dargestellt wurde: Hierbei führte die nukleophile Substitution mit Ethylendiamin stabilisiertem Lithiumacetylid zum Erfolg.

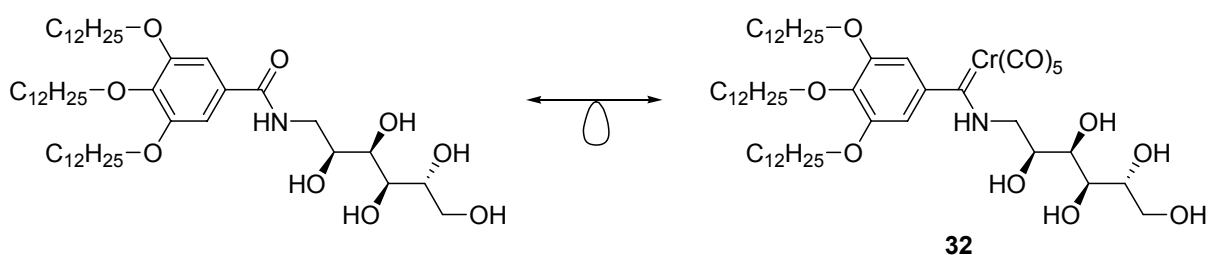
Die metallorganischen Bolaamphiphile **25** und **29** besitzen leider keine Fähigkeiten zur Ausbildung von Gelen. Auch bei diesen Verbindungen zeigt sich, dass kleine Veränderungen der Polarität zu drastischen Unterschieden in Bezug auf die Gelbildungseigenschaften führen.





**Abbildung 194:** Darstellung der Bolaamphiphile **25** und **29**

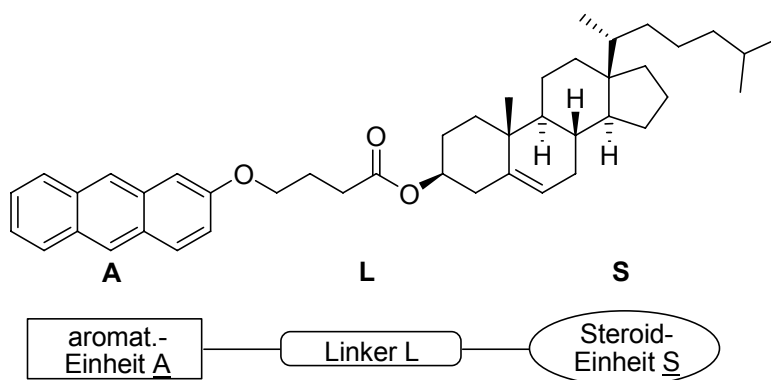
Zur Untersuchung der Lösungseigenschaften der amphiphilen Carbenkomplexe **17-22** wurden sowohl die Länge wie auch die Anzahl der Alkylketten verändert. Der von *Beginn et al.*<sup>183</sup> synthetisierte D-Glucamin-substituierte Tridodecyloxybenzen-Gelator bot sich als Modells substanz an, und es wurde entsprechender isolobaler Pentacarbonylaminocarbenchrom-Komplex **32** (Abbildung 195) synthetisiert (III.7).



**Abbildung 195:** Isolobalbeziehung zwischen dem von *Beginn et al.*<sup>183</sup> dargestellten System und dem metallorganischem Amphiphil **32**

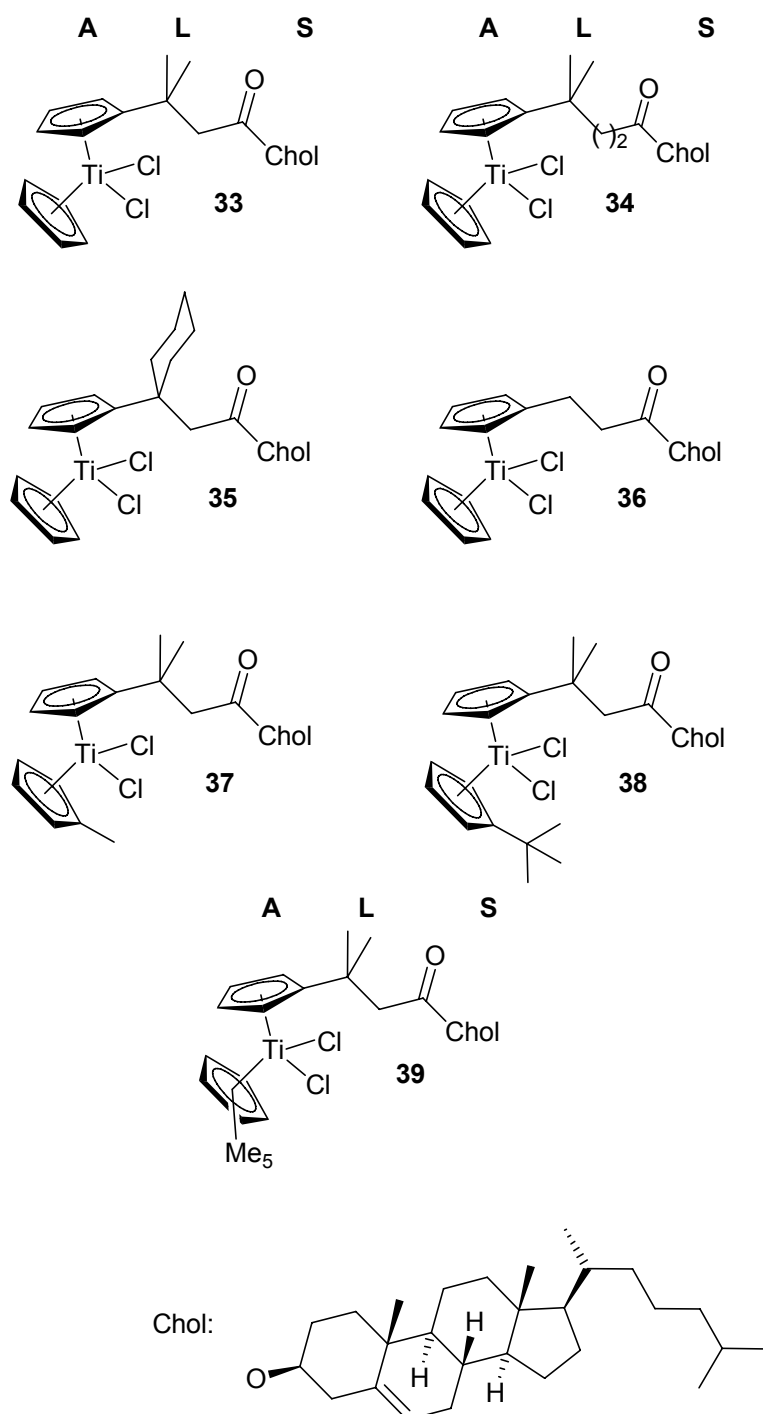
Die metallorganische Verbindung **32** geliert jedoch keine Lösungsmittel. Das Molekül **32** besitzt sehr viele apolare Alkyleinheiten und somit ist, im Vergleich zu den Octyloxy-substituierten Komplexen **17-22**, die Polarität stark verändert. Diese Ergebnisse zeigen auch, dass trotz der Isolobalität beider Moleküle (Abbildung 195) sich deren Eigenschaften in Bezug auf Gelbildung stark unterscheiden. Das Pentacarbonylcarbenchrom-Fragment besitzt einen erheblich höheren Raumanpruch als die CO-Einheit und des Weiteren verleiht sie dem Molekül eine veränderte Polarität.

Im nächsten Teil der Arbeit werden neuartige Titanocen-funktionalisierte ALS-Gelatoren untersucht. Die organischen analogen niedermolekulare ALS-Gelatoren (**II.3.3.2**) sind aus einem Steroid, welches über einen Linker an ein Aromatensystem verknüpft ist, aufgebaut. (Abbildung 196)



**Abbildung 196:** Strukturelles Motiv der ALS-Gelatoren

Durch den „formalen“ Austausch der aromatischen Einheit durch ein Metallocen konnten niedermolekulare metallorganische Gelatoren erhalten werden. *Gansäuer* et al.<sup>115</sup> entwickelten eine modulare Synthese zu funktionalisierten Titanocenderivaten und lieferten somit auch die Titanocendichlorid-substituierten Cholesterol-Derivate **33-39** (Abbildung 197) als entsprechende metallorganische ALS-Systeme<sup>8,26</sup> (**III.9**).



**Abbildung 197:** Mittels modularem Zugang<sup>115</sup> dargestellte Cholesterolsubstituierte Titanocen-Derivate

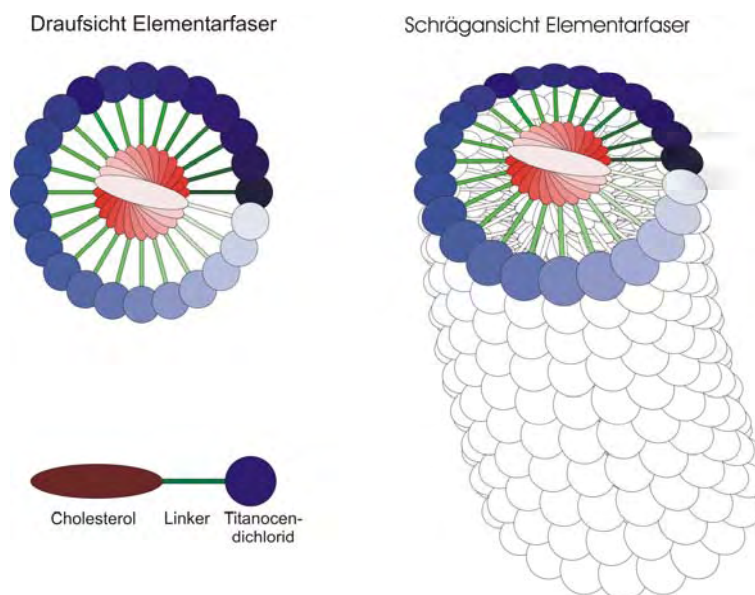
Die Verbindungen **33-35** und **37,38** zeigen die Fähigkeit, Lösungsmittel zu gelieren. Vor allem **33** ist ein seltenes Beispiel eines ALS-Gelators, welcher eine große Bandbreite an apolaren und polaren Lösungsmitteln geliert (zum Beispiel: Di-*n*-butylether, Toluol, Benzen, Dioxan, Essigsäureethylester, Dichlormethan, Aceton, Dimethylsulfoxid) (**III.9.2**). In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *Gansäuer* wurden im Rahmen dieser Arbeit

intensive Untersuchungen an den gebildeten Gelen durchgeführt.<sup>8,23</sup> Aufgrund kleiner struktureller Änderungen in den Molekülen **33-38** konnten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen<sup>23</sup> gefunden werden (**III.9.2** und **III.9.3**): Durch Veränderung des Substitutionsmusters und der Länge des Linkers (**33-36**) wird die Konformation der Komplexe beeinflusst. Hierbei stellte sich heraus, dass für eine effiziente Gelbildung die Ester-Gruppe sich in räumlicher Nähe zum [TiCl<sub>2</sub>]-Fragment befinden muss. Eine gewisse konformative Fixierung ist zusätzlich nötig: Im Titanocen-Komplex **36** (unsubstituierter Propionsäurester-Linker) ist eine große Konformationsvielfalt gegeben und die Gelbildung unterbleibt. Im Gegensatz dazu zeigt **33** (geminale Dimethylgruppen) hervorragende Gelierungseigenschaften. Durch den Cyclohexylsubstituenten **35** wird das Molekül jedoch konformativ stärker fixiert und die Gelierung der Lösungsmittel zeigt sich weniger effizient (höhere critical gelation concentrations).

Durch die unterschiedlichen Funktionalisierungen am unteren Cyclopentadienyl-Liganden (**37-39**) ist ein „fine-tuning“ der Gelierungseigenschaften möglich. Allgemein werden bei sterisch anspruchsvolleren Derivaten höhere Konzentrationen der Komplexe im Lösungsmittel benötigt, um Gele zu erhalten. Des Weiteren zeigt sich die Tendenz, dass bei erhöhtem Raumanspruch eher apolarere Solventien geliert werden.

Erste Hinweise auf die Art der Aggregation der Titanocene **33-39** lieferten temperaturabhängige NMR-Spektren (**III.9.4**). Elektronenmikroskopische Bilder (TEM, Cryo-SEM) zeigen die dreidimensionalen faserigen Netzwerke (**III.9.6** und **III.9.8**) und in AFM-Bildern lassen sich helikale Strukturen beobachten (**III.9.7**). Circular dichroistische Untersuchungen der Gele zeigen dementsprechend supramolekulare Chiralität<sup>214</sup> (**III.9.5**). Als Ergebnis dieser komplementären Untersuchungen wird ein Aggregationsmodell vorgeschlagen<sup>8,23</sup> (**III.9.9**), welches auf einer wendeltreppenartigen Stapelung der apolaren Cholesterol-Einheiten beruht (Abbildung 198). Somit zeigen die Titanocen-Einheiten nach außen und werden ebenso in eine helikale Anordnung gezwungen. Diese gebildeten Elementarfasern sind somit nach außen metallfunktionalisiert.





**Abbildung 198:** Aggregationsmodell für Cholesterol-Titanocen-Gelatoren

Titanocenderivate werden vielfältig als Reagenzien und/oder Katalysatoren in organischen Reaktionen verwendet (**II.2**). Folglich wurden hier Reaktionen in der Gelphase in Anwesenheit der Verbindung **33** durchgeführt. Zur Untersuchung einer möglichen Lewis-Säure-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion im Gel, wurde als Modellreaktion Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester, in Gegenwart des Titanocen-Derivats **33**, umgesetzt (**III.9.10.1**). Es zeigte sich jedoch keine eindeutige Selektivitätssteigerung des *endo/exo*-Verhältnisses. *Sakurai*-analoge Reaktionen von Benzaldehyd mit Alkyltributylstannan können ebenso durch lewis-saure Titanverbindungen katalysiert werden (**III.9.10.3**). Entsprechende Reaktion mit 30 mol% **33** führte allerdings zur Zersetzung des Titanocenderivats und es ließ sich kein gewünschtes Produkt nachweisen. Eine mögliche Erklärung ist der unerwünschte Angriff des Alkyl-Nukleophils auf den Ester. Die Untersuchung der CO-Schwingung des Benzaldehyds in Anwesenheit des Ti-Derivats **33** im IR-Spektrometer lässt auf ein Unterbleiben der Koordination des Ti-Zentrums an die Carbonylgruppe schließen (**III.9.10.3**). Der sterische Anspruch der Titanocenverbindungen schwächt die mögliche Wechselwirkung des Ti-Zentrums mit den Carbonylgruppen. Des Weiteren erfolgt leicht Zersetzung durch den Angriff eines Nukleophils.

Titanocen(III)chlorid erweist sich als Reagenz/Katalysator für viele Umsetzungen (**II.2**). Entsprechend wurde Verbindung **33** durch Zinkpulver zum Ti(III)-Derivat reduziert (**III.9.10.4**), jedoch fehlt der reduzierten Form die Fähigkeit, Netzwerke und Gele zu bilden. Eine mögliche Erklärung für das

Versagen der Gelbildung könnte eine leicht veränderte Geometrie der reduzierten Verbindung sein. Zusätzlich verändert sich jedoch vorallem die Polarität nach Abspaltung eines Liganden.

Diese Arbeit zeigt die Erweiterung des Gebietes der metallorganischen Gelatoren. Die Entwicklung der Aggregationsmodelle hilft, das Phänomen der Gelierung zu verstehen und neuartige funktionalisierte Verbindungen zu synthetisieren. Gerade bei kohlenhydratfunktionalisierten LMMGs (Low Molecular Mass Gelators) ist die Untersuchung der Konfiguration der Stereozentren von erheblicher Bedeutung und es lassen sich Struktur-Gelbildungs-Korrelationen ableiten. Trotzdem ist man von einer rationalen Synthese der niedermolekularen Gelatoren noch weit entfernt. Erfolg versprechend scheint die Synthese metallorganischer LMMGs ausgehend von Bauprinzipien der organischen niedermolekularen Gelatoren zu sein. Viele organische Verbindungen, die Lösungsmittel gelieren, beinhalten Carbonylfunktionen. Aufgrund der Isolobalität können die CO-Einheiten formal gegen ein isolobales metallorganisches Fragment ausgetauscht werden, in der Hoffnung metallorganische LMMGs zu erhalten. Interessant wäre auch die Darstellung vergleichbarer Systeme mit anderen katalytisch aktiven Metallen, mit entsprechender Coligandensphäre. Wie kürzlich in unserer Arbeitsgruppe gezeigt, sind katalytisch aktive Gele möglich<sup>9</sup>.

Leider zeigte der ALS-Gelator **33** keine katalytischen Eigenschaften bei den getesteten Reaktionen, jedoch eröffnet dieser ein neues Gebiet für metallorganische Gelatoren. Hier könnte die Funktionalisierung mit weiteren Metallocenen zum Erfolg führen. Neben Zirkonocen, sind auch schaltbare amphiphile Ferrocen-Derivate<sup>209b</sup> als metallfunktionalisierte ALS-Systeme von außerordentlichem Interesse.

Aufgrund der entwickelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen könnten sich metallorganische Gelatoren gezielter synthetisieren lassen und mit weiteren Funktionalitäten ausgestattet werden.

## V Experimenteller Teil

### V.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche metallorganische Reaktionen sowie Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen wurden, soweit nicht anders erwähnt, in trockenen, im Vakuum ausgeheizten Schlenkrohren mit Argon als Inertgas, durchgeführt. Bei den metallorganischen Cholesterol substituierten Titanocenen ist dies nicht nötig. Die Verbindungen sind an der Luft handhabbar. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren<sup>221</sup> getrocknet und destilliert (Diethylether über Natriumhydrid, Petrolether 40/60 über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan über Calciumhydrid, Methanol über Magnesium, Benzen und Toluol über Calciumhydrid) und unter Argon aufbewahrt. Tetrahydrofuran wurde über Natrium getrocknet und jeweils direkt vor der Verwendung destilliert. Für die Gele des Titanocengelators in Dimethylsulfoxid, muss dieses absolut wasserfrei sein. Dieses Lösungsmittel ist in der entsprechenden Qualität kommerziell (Firma Acros) erhältlich.

Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Kälte- und Wärmebad, auf die Angaben am Kryostaten beziehungsweise am Kontaktthermometer.

### V.2 Chromatographische Verfahren

Säulenchromatographie wurde an Kieselgel der Firma *Merck* (Typ 60, Korngröße 0,063-0,200 mm), der Firma *Acros* (Typ 60, Korngröße 0,035-0,070 mm) sowie der Firma *Macherey-Nagel* (Typ 60, Korngröße 0,015-0,025 mm) vorgenommen, welches zur Aufreinigung metallorganischer Verbindungen zuvor im Hochvakuum entgast und mit Argon gesättigt wurde.

Die Entfernung der Titanocenverbindung **33** bei den *Diels-Alder*-Reaktionen (III.9.9.1 und V.7.6) wurde an einer kurzen Chromatographiesäule mit Florisil® der Firma *Acros* (60-100 mesh) vorgenommen.

Dünschichtchromatographische Beobachtungen erfolgten an, mit Kieselgel beschichteten, Aluminiumfolien der Firma *Merck* (Typ 60 F<sub>254</sub>). Zur Detektion

kohlenhydrathaltiger Verbindungen diene das so genannte Seebach-Reagenz (Oxidationsmittel aus 94% Wasser, 6% Schwefelsäure, Molybdätophosphorsäure und Cer(IV)sulfat). UV-aktive Verbindungen wurden unter UV-Lampen der Wellenlängen 254 nm und 356 nm sichtbar gemacht.

### V.3 Präparation der Gele

Zur Präparation der Gele wurde eine entsprechende Menge der Substanz in ein verschraubbares Glasgefäß eingewogen und mit dem Lösungsmittel versehen. Für die Pentacarbonylcarbenchrom-Komplexe fand dies unter Argonschutzatmosphäre im Handschuhkasten statt. Die genauen Substanzmengen wurden mittels Differenzwägung bestimmt. Durch Erwärmen mit dem Heißluftfön beziehungsweise im Wärmebad, gehen die Verbindungen in Lösung. Nach dem Abkühlen entsteht das Gel.

### V.4 Bestimmung der Gel-Sol Übergangstemperaturen $T_{\text{Gel}}$

Zur Bestimmung der Gel-Sol Übergangstemperaturen  $T_{\text{Gel}}$  wurde die „Dropping ball method“<sup>7,206</sup> verwendet. Hierbei wird eine kleine Glaskugel ( $\varnothing$  1,5 mm, Gewicht 36 mg) auf die Geloberfläche gelegt. Nun wird die Probe im Wärmebad erwärmt (0,5 °C/min) bis die Kugel in das Gel eintaucht und  $T_{\text{Gel}}$  wird bestimmt.

### V.5 Spektroskopische und analytische Methoden

#### V.5.1 Polarisationsmikroskopie

Für die Proben der Polarisationsmikroskopie wurde in der Handschuhbox unter Argon vorsichtig ein Teil des Gels auf einen Objektträger aufgebracht. Die Probe ließ sich daraufhin unter einem Zeiss Axiolab Pol Mikroskop mit Polarisator und Analysator, sowie digitaler Bildverarbeitung untersuchen. Die Präparation und Untersuchung konnte am Max Planck Institut für Grenzflächen-

und Kolloidforschung in Potsdam-Golm, mit der Hilfe von Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. H. Börner und Dipl.-Chem. J. Hentschel durchgeführt werden.

### V.5.2 Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen

Zur Probenpräparation wurden mit Kohle beschichtete Kupfernetze (mesh 150, 300 und 400) vorsichtig auf die Gel Oberfläche getupft. Bei den, von den Pentacarbonylchromaminocarbenkomplexen gebildeten Gelen, fand dies in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre statt. Die TEM Aufnahmen der Gele der Titanocengelatoren **33-39** ließen sich an einem Zeiss EM 12 OMEGA (Beschleunigungsspannung 120 kV) am Max Planck Institut in Potsdam Golm mit der Hilfe von Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. H. Börner und Dr. A. Thomas sowie am Institute for Molecules and Materials an der Radboud Universität in Nijmegen, Niederlande, mit Hilfe von Prof. R. J. M. Nolte, Dr. M. C. Feiters und J. G. Jannssen an einem JEOL-JEM-1010 (Beschleunigungsspannung 80 kV) erhalten. Die Gele der Pentacarbonylchromaminocarben-Komplexe wurden am Anorganischen Institut der Universität Bonn an einem Phillips CM300UT FEG, Phillips CM30 und Phillips EM400 Mikroskop in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mader mit Hilfe von Dr. W. Assenmacher vermessen.

### V.5.3 Cryo-SEM (Scanning Electron Microscopy) Unter- suchungen

Zur Probenpräparation wurde ein kleines Stück des zu untersuchenden Gels auf den Probenhalter aufgebracht. Im so genannten „Nitrogen slush“ ließ sich die Probe schnell einfrieren. Es handelt sich hierbei um flüssigen Stickstoff, bei dem die Gasphase ständig abgepumpt wird. Somit vermeidet man den *Leidenfrost* Effekt und entsprechend die Ausbildung von isolierenden Luftschichten an der Probe. Dieses Verfahren gewährt ein schnellstmöglichstes Abkühlen und Einfrieren. Nach Überführung der Probe in die Präparationskammer, wurden die oberen Teile der „Geltropfen“ mit einem gekühlten Messer abgeschnitten. Die Proben wurden leicht erwärmt (Tabelle

18, III.9.7) und mit einem BALZERS Baf 400 freeze etching system geätzt. Zum Schluss wurden die Proben *in situ* mit einer 1,5 nm dicken Schicht Au/Pd mit einem BALZERS sputtering device überzogen und in das Mikroskop überführt. Die Schichtdicke von 1,5 nm liegt unterhalb des Auflösungsvermögens des SEM und stört somit nicht die Messungen. Die Experimente wurden am Institute for Molecules and Materials an der Radboud Universität in Nijmegen, Niederlande, mit der Hilfe von Prof. R. J. M. Nolte, Dr. M. C. Feiters und J. G. Jannssen durchgeführt. Zur Untersuchung der Proben wurde ein JEOL JSM T300 Rastermikroskop (30kV) verwendet, welches für Cryo-Messungen mit einem HG 001 Plunger injector, BALTEC JFD 030 Propane jet und einem REICHERT-JUNG CS auto Cryo substitute ausgestattet ist.

#### V.5.4 AFM-Aufnahmen (Atomic Force Microscopy)

Die in den TEM Aufnahmen verwendeten Kupfernetze (V.5.2) konnten direkt unter dem Rasterkraftmikroskop untersucht werden. Die Bilder wurden im so genannten Tapping Mode eines Nano-Scope IIIa Mikroskops (Digital Instruments, USA), mit einem 10x10 µm e-Scanner und Silicon Spitzen (Typ NCR-W: Spitzenradius <10 nm), erhalten. Auch diese Untersuchungen konnten mit Hilfe von Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. H. Börner und J. Hentschel am Max Planck Institut in Potsdam Golm durchgeführt werden.

#### V.5.5 Elektronen-Energieverlustspektroskopie

Diese Messungen wurden im Elektronenmikroskop mittels eines Gerätes des Typs PEELS, der Firma *Gatan* durchgeführt. Die TEM Proben konnten somit direkt dieser Spektroskopie unterzogen werden. Diese Untersuchungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mader, mit der Hilfe von Dr. W. Assenmacher, am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn durchgeführt.

### V.5.6 SAXS-Messungen (Small Angle X-ray Spectroscopy)

Zur Probenvorbereitung wurden die Gele unter Argonatmosphäre in kleine Quarzglas Markröhrchen (Wanddicke 0,01 mm, Länge 80 mm, Außendurchmesser 1 mm) der Firma *Hilgenberg* abgefüllt und unter Schutzgas abgeschmolzen. Die SAXS Messungen führte Prof. H. Peterlik (Physikalische Fakultät) der Universität Wien, mit einem 2D-Detektor (*Bruker* High Star) mit einer Drehanode (*Bruker* Nanostar) durch.

### V.5.7 NMR-Spektroskopie

Zur Messung von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dienen Geräte des Typs DPX 300, DPX 400, DRX 500 und DMX 500 der Firma *Bruker*. Die Kopplungskonstante  $J$  ist in Hz und die chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm angegeben. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

- s: Singulett
- d: Dublett
- dd: Dublett von Dubletts (etc.)
- t: Triplett
- quint.: Quintett
- m: Multiplett
- br: breit

### V.5.8 Temperaturabhängige $^1\text{H}$ -NMR Messungen an Gelen des Titanocengelators **33**

Zur Präparation der NMR-Proben wurde die erwärmte Lösung des Titanocencholesterolgelators **33** mittels einer Spritze schnell in ein NMR-Röhrchen überführt. Beim Abkühlen erhält man ein homogenes Gel. Die Spektren wurden an einem *Bruker* AMX 500 aufgenommen.

### V.5.9 Circular dichroistische Untersuchungen

Die zu untersuchenden Substanzen wurden im entsprechenden Lösungsmittel durch Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde daraufhin schnell, mittels einer Spritze, in eine 0,2 mm Hellma Quartz Küvette transferiert. Beim Abkühlen erhält man ein homogenes Gel. Um einen Einfluss des eventuellen Lineardichroismus (LD), sowie der Doppelbrechung (LB) weitestgehend auszuschließen, wurden die Messungen mehrfach wiederholt und hierbei die Küvette in verschiedenen Orientierungen vermessen. Es ließen sich jedoch keine Unterschiede in den aufgenommenen Spektren erkennen.

Die temperaturabhängigen CD-Untersuchungen wurden an einem JASCO J-810 Spectropolarimeter, welches mit einem JASCO PTC-423S Thermocontroller ausgestattet ist, durchgeführt.

### V.5.10 Massenspektrometrie

Messungen der Elektronenstoßionisationsmassenspektren (EI) erfolgten an einem MS 50 (70 eV) der Firma *Kratos*. Für die Aufnahme der Positiv-Ionen-Fast-Atom-Bombardment (FAB) Spektren diente das Gerät Concept 1H der Firma *Kratos*. Hierbei diente *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix. ESI Messungen sind sowohl an einem APEX 4 Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance Gerät (Firma *Bruker*) mit Apollo Elektrospray Ionen Quelle von Diplom Chemiker Torsten Weilandt sowie an einem *Bruker* MicroTOF Q durchgeführt wurden.



Die aufgeführten Intensitäten beziehen sich auf den Basispeak, wobei diesem 100% zugeordnet sind.

### V.5.11 Infrarot Spektroskopie

Die Messung der Infrarot-Spektren erfolgte an einem Nicolet Magna 550 FT-IR-Spektrometer. Alle Messungen fanden in Natriumchlorid-Küvetten in Lösung statt. Um die Banden zu charakterisieren, werden folgende Abkürzungen verwendet:

- w: schwach (weak)
- m: mittel (middle)
- s: stark (strong)
- vs: sehr stark (very strong)
- sh: Schulter (shoulder)

### V.5.12 GC/MS-Messungen der *Diels-Alder* Reaktionen

Die gaschromatographischen Analysen der Produkte der *Diels-Alder* Reaktionen wurden an einem 5890 Series-II-Gas Chromatograph (FS-Kapillarsäule, HP-5 MS crosslinked 5% Siloxane) mit nachgeschaltetem 5972 Series-Mass Selective Detektor der Firma *Hewlett-Packard* durchgeführt.

### V.5.13 UV/Vis

Für die Aufnahme der UV/Vis Spektren diente ein Lambda 18 (Firma *Perkin Elmer*). Die Proben wurden in Quarzglasküvetten, mit einem Durchmesser von 1 cm, vermessen.

## V.6 Darstellung literaturbekannter Verbindungen

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat<sup>222</sup>

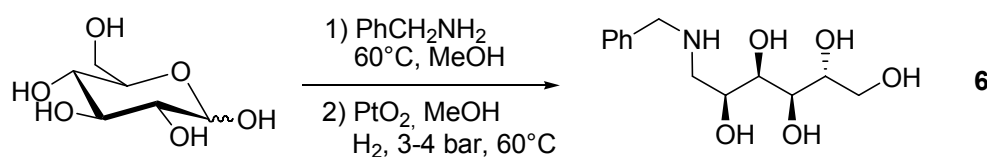
Bortriiodid<sup>205</sup>

Titanocenderivat **33**<sup>115</sup>

## V.7 Synthesevorschriften und Charakterisierung der beschriebenen Verbindungen

### V.7.1 Synthesen der Aminodesoxykohlenhydrate

#### V.7.1.1 *N*-Benzyl-D-glucamin **6**



**Abbildung 199:** Darstellung von *N*-Benzyl-D-glucamin **6**

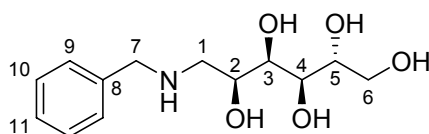
In der Hydrierflasche werden 10 g D-Glucopyranose (55,51 mmol) und 5,99 g (55,87 mmol) Benzylamin in 15 ml Wasser, bei 60°C gelöst. 16 ml Methanol wird hinzugefügt. Auf eine Aufarbeitung der entstandenen *N*-Benzyl-D-Glucopyranose wird verzichtet und diese Verbindung direkt weiterverwendet. Nach dem Abkühlen wird 1 g Platin(IV)oxid-hydrat hinzugefügt. Die Mischung wird mit 150 ml Methanol aufgefüllt und für 25 Stunden bei 60 °C und 3,5 bar Wasserstoffdruck hydriert.

Zur Aufarbeitung werden 150 ml Methanol zugefügt und bei 60 °C das entstandene weiße Rohprodukt gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators in der Wärme und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lässt sich ein weißer Rückstand erhalten. Nach viermaliger Umkristallisation aus Ethanol und dem Trocknen unter vermindertem Druck erhält man 9,67 g (35,53 mmol) des Produktes als weißen pulverförmigen Feststoff.

**Ausbeute:** 64 %

**Summenformel:** C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>

**Molmasse:** 271,31 g/mol

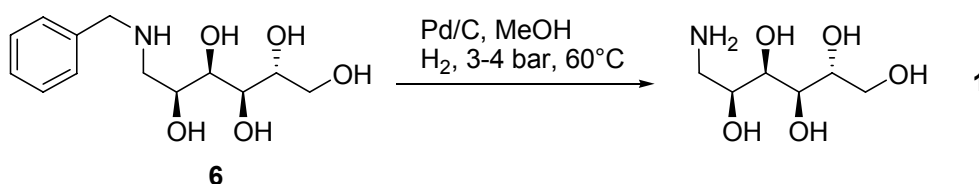


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.47 (m, 5H, H<sub>9</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>10'</sub>), 4.07-3.60 (m, 8H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>7'</sub>), 2.84 (dd, 1H, J = 12.62 Hz, J = 3.76 Hz, H<sub>1</sub>), 2.59 (dd, 1H, J = 12.81 Hz, J = 8.10 Hz, H<sub>1'</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141.66 (C<sub>8</sub>), 131.31, 131.20 (C<sub>9</sub>, C<sub>9'</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>10'</sub>), 130.01 (C<sub>11</sub>), 73.78, 73.72, 73.64, 73.40 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>), 65.49 (C<sub>6</sub>), 54.99 (C<sub>1</sub>), 52.43 (C<sub>7</sub>) ppm.

**FAB-MS** (mNBA): m/z (%) = 272 (17) [M + H]<sup>+</sup>, 212 (15) [M + H - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 180 (14) [M + H - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 165 (12) [M + H - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH]<sup>+</sup>.

### V.7.1.2 D-Glucamin **1**



**Abbildung 200:** Darstellung von D-Glucamin **1**

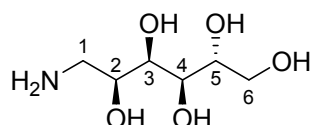
2,5 g (9 mmol) *N*-Benzyl-D-Glucamin **6** werden in 25 ml Ethanol in einer Hydrierflasche suspendiert und 0,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Palladium) hinzugefügt. Diese Mischung wird bei 60°C unter stetem Schütteln einem Wasserstoffdruck von 3,5 bar über 16 Stunden ausgesetzt. Nach Zugabe von 50 ml Ethanol löst sich bei 60 °C das graue Rohprodukt und der Katalysator wird warm abfiltriert. Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck

und dreimalige Umkristallisation aus Ethanol liefert 1,18 g (6,48 mmol) des Produktes als weißen Feststoff.

**Ausbeute:** 72%

**Summenformel:**  $C_6H_{15}NO_5$

**Molmasse:** 181,19 g/mol

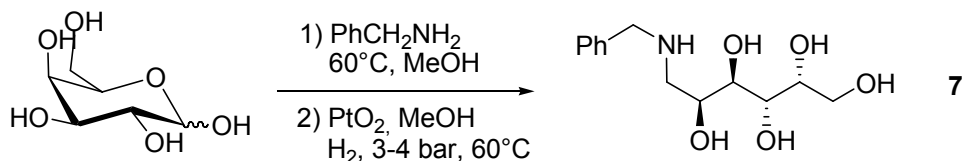


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.72-3.44 (m, 6H, H2, H3, H4, H5, H6, H6'), 2.67 (dd, 1H, J = 13.28 Hz, J = 3.20 Hz, H1), 2.52 (dd, 1H, J = 13.00 Hz, 6.97 Hz, H1') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 76.20 (C2), 73.67, 73.63 (C3, C5), 73.22 (C4), 65.45 (C6), 45.38 (C1) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 182 (3) [M + H]<sup>+</sup>, 120 (17) [M - NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 102 (47) [M - NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 90 (34) [M - NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH - CHOH]<sup>+</sup>, 73 (100) [M - NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH - CHOH - OH]<sup>+</sup>, 60 (74) [M - NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH - CHOH - CHOH]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (%): berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>: C 39.77, H 8.34, N 7.73; gefunden: C 39.92, H 8.36, N 7.66.

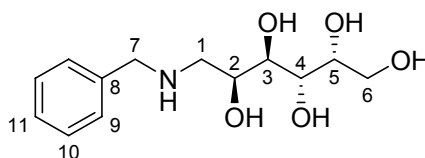
V.7.1.3 *N*-Benzyl-D-galactamin **7****Abbildung 201:** Darstellung von *N*-Benzyl-D-galactamin **7**

Die Darstellung erfolgt analog der Versuchsvorschrift **V.7.1.1**. Es werden 10 g D-Galactopyranose (55,51 mmol) und 5,99 g (55,87 mmol) Benzylamin in 15 ml Wasser gelöst und 16 ml Methanol hinzugefügt. Zur Hydrierung wird 1 g Platin(IV)oxid-hydrat, suspendiert in 150 ml Methanol verwendet. Die Aufarbeitung erfolgt analog, jedoch wird aus Methanol umkristallisiert. Als Produkt entstehen 8,76 g (32,20 mmol) eines weißen Feststoffs.

**Ausbeute:** 58 %

**Summenformel:** C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>

**Molmasse:** 271,31 g/mol



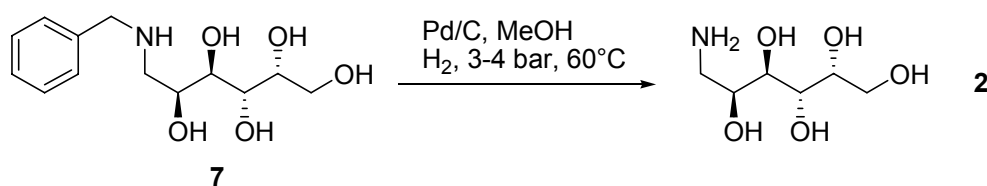
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>): δ = 7.27 (m, 5H, H8, H9, H9', H10, H10', H11), 4.46-3.44 (m, 14H, H2, H3, H4, H5, H6, H6', H7, H7', OH2, OH3, OH4, OH5, OH6, NH), 2.64 (dd, 2H, J = 11.84 Hz, J = 6.67 Hz, H1), 2.61 (dd, 2H, J = 14.35 Hz, J = 5.41 Hz, H1')

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>): δ = 140.89 (C8), 128.38, 128.21 (C9, C9', C10, C10'), 126.83 (C11), 71.68, 70.33, 69.73 (C2, C3, C5), 68.62 (C4), 63.40 (C6), 53.30 (C1), 52.60 (C7) ppm.

**ESI-MS (pos. Mode, MeOH):**  $m/z$  (%) = 565 (5)  $[2M + Na]^+$ , 294 (44)  $[M + Na]^+$ , 272 (100)  $[M + H]^+$ .

**HRMS (ESI pos. Mode, MeOH):** berechnet für  $C_{13}H_{22}NO_5$   $[M + H]^+$ : 272.1498, gefunden: 272.1479.

#### V.7.1.4 D-Galactamin **2**



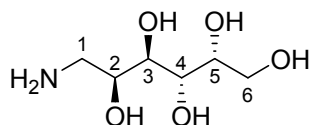
**Abbildung 202:** Darstellung von D-Galactamin **2**

Analog der Vorschrift **V.7.1.2** werden 2,5 g (9 mmol) Benzyl-D-Galactamin **7** in 25 ml Ethanol suspendiert, 0,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Palladium) hinzugefügt und hydriert. Nach Umkristallisation aus Methanol lassen sich 1,04 g (5,71 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 63%

**Summenformel:**  $C_6H_{15}NO_5$

**Molmasse:** 181,19 g/mol



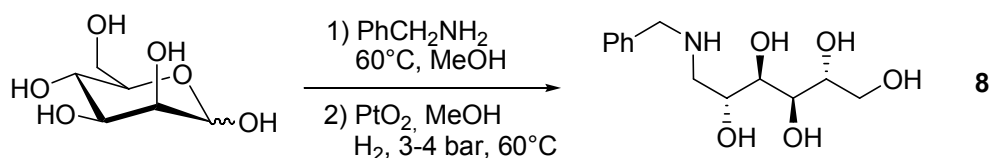
**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $D_2O$ ,  $CD_3S(O)CD_3$ ):  $\delta$  = 3.75 (m, 1H, H6), 3.64 (m, 1H, H6'), 3.50-3.39 (m, 4H, H2, H3, H4, H5), 2.61 (dd, 1H,  $J$  = 2.73 Hz,  $J$  = 8.17 Hz, H1), 2.55 (dd, 1H,  $J$  = 2.56 Hz,  $J$  = 4.86 Hz, H1') ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $D_2O$ ,  $CD_3S(O)CD_3$ ):  $\delta$  = 72.16 (C2), 71.56 (C5), 71.43 (C3), 70.71 (C4), 64.41 (C6), 45.11 (C1) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 182 (3)  $[M + H]^+$ , 120 (17)  $[M - NH_2CH_2 - CH_2OH]^+$ , 102 (47)  $[M - NH_2CH_2 - CH_2OH - H_2O]^+$ , 90 (34)  $[M - NH_2CH_2 - CH_2OH - CHOH]^+$ , 73 (100)  $[M - NH_2CH_2 - CH_2OH - CHOH - OH]^+$ , 60 (74)  $[M - NH_2CH_2 - CH_2OH - CHOH - CHOH]^+$ .

**Elementaranalyse** (%): berechnet für  $C_6H_{15}NO_5$ : C 39.77, H 8.34, N 7.73; gefunden: C 39.97, H 8.32, N 7.53.

#### V.7.1.5 *N*-Benzyl-D-mannamin **8**



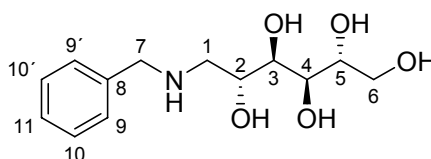
**Abbildung 203:** Darstellung von *N*-Benzyl-D-mannamin **8**

Die Darstellung erfolgt analog der Versuchsvorschrift **V.7.1.1**. Es werden 10 g D-Mannopyranose (55,51 mmol) und 5,99 g (55,87 mmol) Benzylamin in 15 ml Wasser gelöst und 16 ml Methanol hinzugefügt. Zur Hydrierung wird 1 g Platin(IV)oxid-hydrat, suspendiert in 150 ml Methanol, verwendet. Die Aufarbeitung erfolgt analog, jedoch wird aus Methanol umkristallisiert. Als Produkt entstehen 10,13 g (37,24 mmol) eines weißen Feststoffs.

**Ausbeute:** 67 %

**Summenformel:**  $C_{13}H_{21}NO_5$

**Molmasse:** 271,31 g/mol

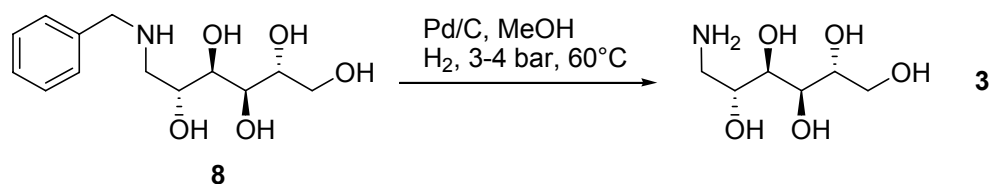


**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ):  $\delta$  = 7.24 (m, 5H, H8, H9, H9', H10, H10', H11), 3.77-3.47 (m, 8H, H2, H3, H4, H5, H6, H6', H7, H7'), 2.82 (dd, 2H,  $J$  = 8.10 Hz,  $J$  = 4.15 Hz, H1), 2.56 (dd, 2H,  $J$  = 10.18 Hz,  $J$  = 7.91 Hz, H1') ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz  $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ):  $\delta$  = 139.51 (C8), 129.08 (C10, C10'), 128.93 (C9, C9'), 127.75 (C11), 72.05 (C2), 71.38 (C5), 69.94 (C3), 69.83 (C4), 63.73 (C6), 53.01 (C7), 51.45 (C1) ppm.

**FAB-MS** (mNBA):  $m/z$  (%) = 272 (13)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 212 (18)  $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , 180 (20)  $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ , 165 (15)  $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}]^+$ .

#### V.7.1.6 D-Mannamin **3**



**Abbildung 204:** Darstellung von D-Mannamin **3**

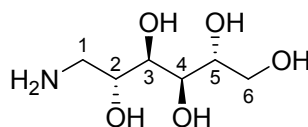
Analog der Vorschrift **V.7.1.2** werden 2,5 g (9 mmol) Benzyl-D-Mannamin **8** in 25 ml Ethanol in suspendiert, 0,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Palladium) hinzugefügt und hydriert. Nach Zugabe von 50 ml Ethanol löst sich bei 60 °C das graue Rohprodukt und der Katalysator wird warm abfiltriert. Nach dem Abkühlen präzipitiert ein weißer Feststoff, welcher dreimal aus Methanol umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet wird. Es ließen sich 1,12 g (6,14 mmol) des weißen Produktes erhalten.

**Ausbeute:** 68%

**Summenformel:**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_5$

**Molmasse:** 181,19 g/mol



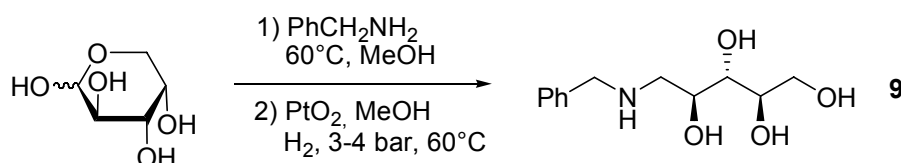


**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{S(O)CD}_3$ ):  $\delta$  = 4.03-3.33 (m, 15H, H2, H3, H4, H5, H6, H6', NH<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub>, OH<sub>3</sub>, OH<sub>4</sub>, OH<sub>5</sub>, OH<sub>6</sub>), 2.75 (dd, 1H, J = 12.76 Hz, J = 4.55 Hz, H1), 2.55 (dd, 1H, J = 12.76 Hz, J = 6.19 Hz, H1') ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{S(O)CD}_3$ ):  $\delta$  = 71.49, 71.46, 71.24 (C2, C3, C5), 70.07 (C4), 63.99 (C6), 45.04 (C1) ppm.

**ESI-MS (pos. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** m/z (%) = 182 (53)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 164 (12)  $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$ , 146 (4)  $[\text{M} + \text{H} - 2\text{H}_2\text{O}]^+$ .

#### V.7.1.7 N-Benzyl-L-arabinamin **9**



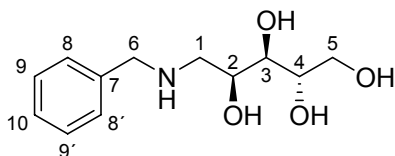
**Abbildung 205:** Darstellung von N-Benzyl-L-arabinamin **9** (L-Arabinose hier in der Pyranoseform)

Analog der Vorschrift **V.7.1.1** werden 5 g (33,32 mmol) L-Arabinose und 3,60 g (33,55 mmol) Benzylamin in 15 ml Wasser gelöst und 15 ml Methanol hinzugefügt. Zur Hydrierung werden 0,5 g Platin(IV)oxid-hydrat, suspendiert in 150 ml Methanol, verwendet. Zur Reinigung werden 100 ml Methanol zugefügt und bei 60 °C das entstandene Rohprodukt gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators in der Wärme und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, entsteht ein gelber Sirup. Durch Zugabe von 10 ml Dichlormethan, leichtes Erwärmen und Abkühlen beginnt die zähe Masse zu präzipitieren. Nach dem Filtrieren und Entfernen des Dichlormethans unter vermindertem Druck, erhält man 8,09 g (quantitativ) des NMR reinen Produktes als gelblichen Feststoff.

**Ausbeute:** >99 %

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>

**Molmasse:** 241,38 g/mol

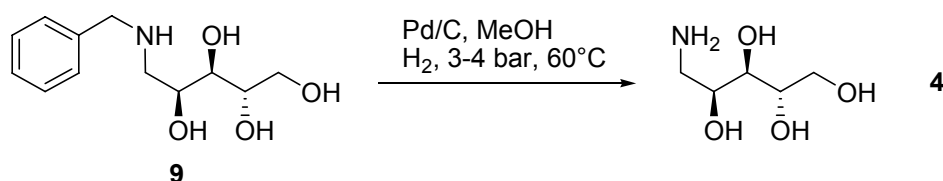


**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.58 (m, 5H, H8, H8', H9, H9', H10), 4.16-3.46 (m, 7H, H2, H3, H4, H5, H5', H6, H6'), 2.93 (dd, 1H, J = 12.34 Hz, J = 8.08 Hz, H1), 2.85 (dd, 1H, J = 12.46 Hz, J = 4.28, H1') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 140.63 (C7), 128.16 (C9, C9'), 127.99 (C8, C8'), 126.62 (C10), 72.76 (C3), 71.58 (C4), 68.42 (C2), 63.68 (C5), 53.05 (C1), 52.19 (C6) ppm.

**FAB-MS** (mNBA):  $m/z$  (%) = 242 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 182 (19) [M + 2H - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 165 (14) [M + H - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

#### V.7.1.8 L-Arabinamin 4



**Abbildung 206:** Darstellung von L-Arabinamin 4

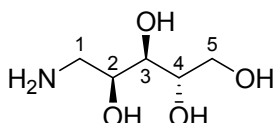
Analog der Vorschrift **V.7.1.2** werden 2,17 g (9 mmol) *N*-Benzyl-L-Arabinamin **9** in 25 ml Methanol suspendiert, 0,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Palladium) hinzugefügt und für 16 Stunden hydriert. Nach Zugabe von 50 ml Methanol löst sich bei 60 °C das graue Rohprodukt und der Katalysator wird warm abfiltriert. Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert einen gelben Sirup, welcher durch Zugabe von 10 ml Dichlormethan präzipitiert. Nach

Entfernen des Lösungsmittels entstehen 1,36 g (quantitativ) eines weißen NMR reinen Feststoffs.

**Ausbeute:** >99 %

**Summenformel:** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>

**Molmasse:** 151,16 g/mol

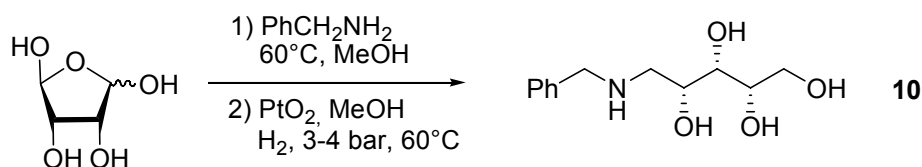


**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>): δ = 3.72 (dd, 1H, J = 10.83 Hz, J = 3.40 Hz, H5), 3.58 (m, 2H, H2, H4), 3.51 (dd, 1H, J = 10.83 Hz, J = 6.05 Hz, H5'), 3.40 (dd, 1H, J = 8.06 Hz, J = 2.14 Hz, H3), 2.74 (m, 2H, H1, H1') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>): δ = 72.43 (C2), 71.67 (C3), 70.86 (C4), 63.73 (C5), 45.09 (C1) ppm.

**ESI-MS (pos. Mode, CH<sub>3</sub>OH):** m/z (%) = 188 (8) [M + 2H + Cl]<sup>+</sup>, 174 (24) [M + Na]<sup>+</sup>, 152 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 134 (16) [M + H - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>.

#### V.7.1.9 N-Benzyl-D-ribamin **10**



**Abbildung 207:** Darstellung von N-Benzyl-D-ribamin **10**

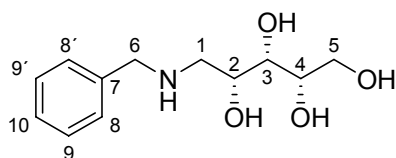
Analog der Vorschrift **V.7.1.7** zur Darstellung von N-Benzyl-L-arabinamin **4** werden 2,5 g (16,66 mmol) D-Ribose und 1,80 g (18,64 mmol) Benzylamin in 10 ml Wasser gelöst und 10 ml Methanol hinzugefügt. Die Hydrierung findet nach Zugabe von 250 mg Platin(IV)oxid-hydrat, suspendiert in 75 ml Methanol,

über 36 h, statt. Nach Hinzufügen von 50 ml Methanol und Erwärmen auf 60 °C löst sich das Rohprodukt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators in der Wärme und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entsteht ein gelber Sirup. Durch Zugabe von 10 ml Dichlormethan, leichtes Erwärmen und Abkühlen beginnt die zähe Masse zu präzipitieren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert und man erhält 3,22 g (13,34 mmol) Produkt als leicht gelblichen Feststoff.

**Ausbeute:** 75 %

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>

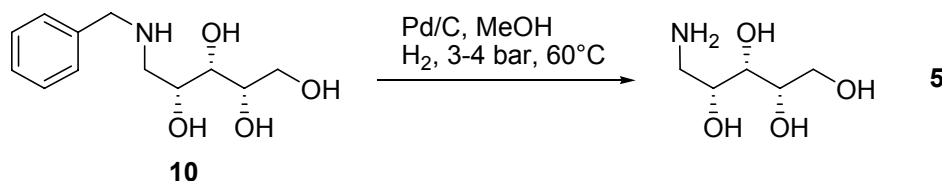
**Molmasse:** 241,28 g/mol



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.41 (5H, m, H7, H8, H8', H9, H9', H10), 4.03-3.48 (m, 7H, H2, H3, H4, H5, H5', H6, H6'), 2.84 (dd, 1H, J = 12.46 Hz, J = 3.78 Hz, H1), 2.72 (dd, 1H, J = 12.65 Hz, J = 7.74 Hz, H1') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 140.43 (C7), 130.01 (C9, C9'), 129.85 (C8, C8'), 128.71 (C10), 75.22 (C3), 73.34 (C2), 71.15 (C4), 63.92 (C5), 53.84 (C6), 51.15 (C1) ppm.

**FAB-MS** (mNBA): m/z (%) = 242 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 180 (4) [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 164 (3) [M - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

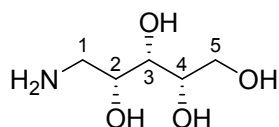
V.7.1.10 D-Ribamin **5**Abbildung 208: Darstellung von D-Ribamin **5**

Analog der Vorschrift **V.7.1.8** zur Darstellung von L-Arabinamin **4** werden 2,00 g (8,29 mmol) *N*-Benzyl-D-Ribamin **10** in 25 ml Methanol suspendiert: Für die 16 stündige Hydrierung bei 3-4 bar und 60°C, werden 500 mg Palladium auf Aktivkohle (10% Palladium) hinzugefügt und der Katalysator abfiltriert. Nach darauf folgender Zugabe von 50 ml Methanol löst sich bei 60 °C das graue Rohprodukt und der Katalysator wird warm abfiltriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, erhält man einen gelben Sirup, welcher durch Zugabe von 10 ml Dichlormethan präzipitiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methanol erhält man 890 mg (5,88 mmol) eines weißen Feststoffs.

**Ausbeute:** 71 %

**Summenformel:** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>

**Molmasse:** 151,16 g/mol



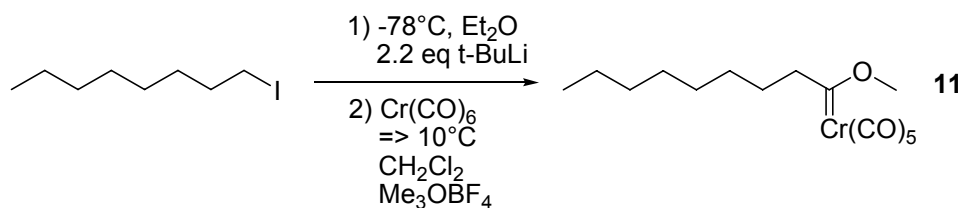
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3.88-3.52 (m, 5H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>5'</sub>), 2.87 (dd, 1H, J = 13.41 Hz, J = 3.21 Hz, H<sub>1</sub>), 2.69 (dd, 1H, J = 13.41 Hz, J = 7.74 Hz, H<sub>1'</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>S(O)CD<sub>3</sub>): δ = 74.50 (C<sub>2</sub>), 73.73 (C<sub>3</sub>), 73.46 (C<sub>4</sub>), 63.80 (C<sub>5</sub>), 43.88 (C<sub>1</sub>) ppm.

**ESI-MS (pos. Mode, CH<sub>3</sub>OH):**  $m/z$  (%) = 188 (6) [M + 2H + Cl]<sup>+</sup>, 174 (10) [M + Na]<sup>+</sup>, 152 (32) [M + H]<sup>+</sup>, 134 (4) [M + H - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>.

## V.7.2 Synthese der Pentacarbonylmethoxycarbenchromkomplexe

### V.7.2.1 Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) **11**



**Abbildung 209:** Darstellung von Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) **11**

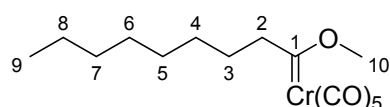
In ein im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltes kühlabares Schlenkrohr werden 3,6 g (15 mmol) 1-Iodooctan in 50 ml absoluten Diethylether gelöst. Nach dem Abkühlen auf -70°C mittels eines Kryostaten, werden unter starkem Rühren 22 ml (33 mmol) *t*-Butyllithium (1,5 M in Hexan, 2,2 Äquivalente) innerhalb von fünf Minuten zugetropft, wobei eine leicht getrübbte Lösung entsteht. Nach einer Stunde bei -70 °C werden 3,96 g (18 mmol, 1,2 Äquivalente) Chromhexacarbonyl zugegeben und es wird für 30 Minuten bei -70°C weitergerührt. Nun wird innerhalb von zwei Stunden auf 10°C erwärmt und weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml absolutem Dichlormethan aufgenommen. Nach der darauf folgenden Zugabe von 4,44 g (30 mmol, 2 Äquivalente) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, lässt man weitere 5 Stunden rühren. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (0,035 -0,070 mm) der Firma Acros, mit absolutem Petrolether bei 4 °C unter Argon aufgereinigt. Es lassen sich 3,97 g (11,40 mmol) des Produktes als gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 76 %

**Summenformel:**  $C_{15}H_{20}CrO_6$

**Molmasse:** 348,31 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0,83 (Petrolether)



**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 3.99 (s, 3H, H10), 3.04 (t, 2H, J = 6.95 Hz, H2), 1.19 (m, 12H, H3, H4, H5, H6, H7, H8), 0.91 (t, 3H, J = 6.32 Hz, H9) ppm.

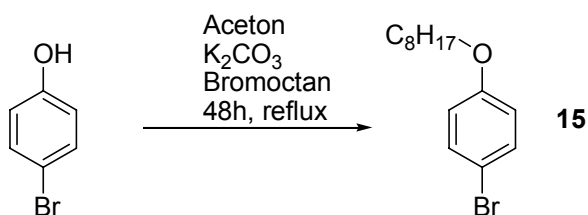
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 363.84 ( $C_{Carben}$ ), 223.88 ( $CO_{trans}$ ), 217.29 ( $CO_{cis}$ ), 67.50 (C10), 63.64 (C2), 32.51, 30.02, 29.83, 29.81, 26.83, 23.39 (C3, C4, C5, C6, C7, C8), 14.65 (C9) ppm.

**EI (MS):**  $m/z$  (%) = 348 (35)  $[M]^+$ , 320 (34)  $[M - CO]^+$ , 312 (71)  $[M - CO - H_2O]^+$ , 292 (19)  $[M - 2CO]^+$ , 264 (20)  $[M - 3CO]^+$ , 236 (56)  $[M - 4CO]^+$ , 208 (100)  $[M - 5CO]^+$ .

**HRMS (EI)** (70 eV): berechnet für  $C_{15}H_{20}CrO_6$   $[M]$ : 348.0665, gefunden: 348.0658.

**IR (PE)  $\nu$  (CO)** = 2063 (m), 1954 (sh), 1947 (vs)  $cm^{-1}$ .

#### V.7.2.2 1-Brom-4-(octyloxy)benzen **15**



**Abbildung 210:** Darstellung von 1-Brom-4-(octyloxy)benzen **15**

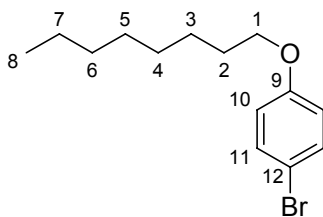
4,68 g (24,21 mmol) 1-Bromooctan werden in 20 ml Aceton gelöst und zu einer Lösung von 5 g (28.9 mmol) *p*-Bromphenol und 8.02 g (58.05 mmol)

Kaliumcarbonat in 46 ml Aceton getropft. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird ungelöstes Kaliumcarbonat abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Nacheinander wird mit 40 ml Wasser, 30 ml 5%iger Natronlauge und nochmals mit 20 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Solvens erhält man ein farbloses Öl in quantitativer Ausbeute (6,91 g).

**Ausbeute:** >99 %

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>BrO

**Molmasse:** 285,22 g/mol



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.36 (dd, 2H, J = 6.78 Hz, J = 2.26 Hz, H11, H11'), 6.78 (dd, 2H, J = 6.78 Hz, J = 2.07 Hz, H10, H10'). 3.92 (t, 2H, J = 6.59 Hz, H1), 1.78 (quint., 2H, J = 7.91, H2), 1.46 (quint., 2H, J = 7.54, H7), 1.32 (m, 8H, H3, H4, H5, H6), 0.91 (t, 3H, J = 6.97, H8) ppm.

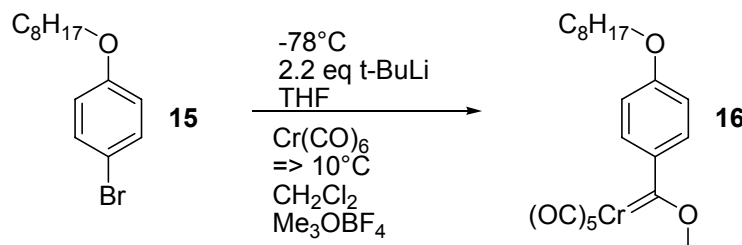
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 158.28 (C9), 132.15 (C11, C11'), 116.31 (C10, C10'), 112.55 (C12), 68.72 (C1), 31.79 (C6), 29.32, 29.20, 29.17 (C2, C4, C5), 26.00 (C3), 22.63 (C7), 14.06 (C8) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 284 (17) [M]<sup>+</sup>, 172 (100) [M - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]<sup>+</sup>, 154 (4) [M - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 93 (4) [M - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> - Br]<sup>+</sup>, 76 [M - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> - Br - OH]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse** (%): berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>BrO: C 58.95, H 7.42; gefunden: C 58.21, H 7.61.



### V.7.2.3 Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]-chrom(0) **16**



**Abbildung 211:** Darstellung von Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl-(methoxy)carben]chrom(0) **16**

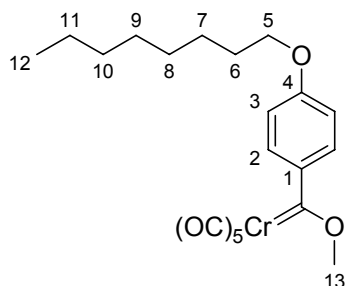
Es werden 2,85 g (10 mmol) 1-Brom-4-(octyloxy)benzen **15** in ein, im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltem kühlabares, Schlenkrohr in 40 ml absoluten Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird mittels eines Kryostaten auf -78°C abgekühlt und man tropft unter starkem Rühren 14,67 ml (22 mmol) *t*-Butyllithium (1,5 M in Hexan, 2,2 Äquivalente), innerhalb 5 Minuten zu. Hierbei färbt sich die Lösung gelb. Es wird 45 Minuten bei -70 °C gerührt und daraufhin 2,64 g (12 mmol, 1,2 Äquivalente) Chromhexacarbonyl zugegeben. Nach 30 Minuten bei -70°C wird innerhalb von weiteren 30 Minuten auf 10°C erwärmt und weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 40 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Durch Zugabe von 2,96 g (20 mmol, 2 Äquivalente) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat erreicht man nach fünf Stunden die O-Methylierung. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (0,025-0,070 mm) der Firma Acros, mit einem Eluenten aus einer Mischung aus Petrolether 40/60 und Dichlormethan im Verhältnis 20:1, bei 4 °C unter Argon aufgereinigt. Es lassen sich 4,01 g (9,1 mmol) des Produktes als roter Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 91 %

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CrO}_7$

**Molmasse:** 440,41 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0,15 (Petrolether 40/60:Dichlormethan 20:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.82 (d, 2H, J = 7.3 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>2'</sub>), 7.05 (d, 2H, J = 7.43 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>3'</sub>), 4.93 (s, 3H, H<sub>13</sub>), 4.12 (t, 2H, J = 5.91 Hz, H<sub>5</sub>), 1.81 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 1.49 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 1.31 (m, 8H, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>), 0.89 (t, 3H, J = 6.55 Hz, H<sub>12</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 341.58 (C<sub>Carben</sub>), 225.71 (CO<sub>trans</sub>), 218.54 (CO<sub>cis</sub>), 167.75 (C<sub>4</sub>), 147.30 (C<sub>1</sub>), 131.13 (C<sub>2</sub>, C<sub>2'</sub>), 115.27 (C<sub>3</sub>, C<sub>3'</sub>), 69.81 (C<sub>5</sub>), 69.18 (C<sub>13</sub>), 33.21 (C<sub>10</sub>), 30.64 (C<sub>6</sub>), 27.34 (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>), 23.97 (C<sub>11</sub>), 15.01 (C<sub>12</sub>) ppm.

**(neg. Mode, CH<sub>3</sub>CN):** m/z (%) = 466 (2) [M + CN]<sup>-</sup>, 438 (10) [M + CN - CO]<sup>-</sup>, 410 (100) [M + CN - 2CO]<sup>-</sup>, 397 [M - CH<sub>3</sub> - CO]<sup>-</sup>, 369 (41) [M - CH<sub>3</sub> - 2CO]<sup>-</sup>, 341 (72) [M - CH<sub>3</sub> - 3CO]<sup>-</sup>, 313 (12) [M - CH<sub>3</sub> - 4CO]<sup>-</sup>, 228 [M - CH<sub>3</sub> - 3CO - C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]<sup>-</sup>.

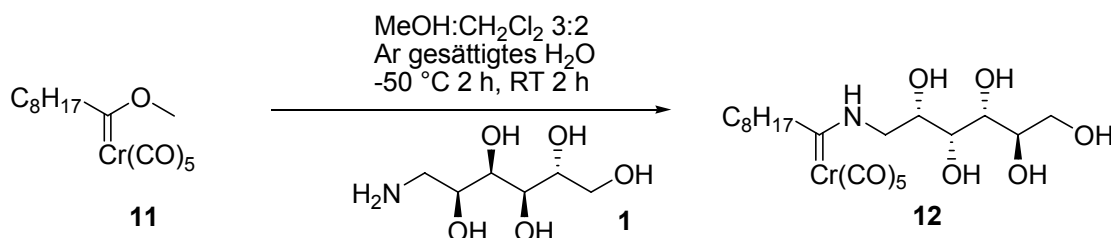
**HRMS (ESI neg. Mode, CH<sub>3</sub>CN):** berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>CrNO<sub>5</sub> [M + CN<sup>-</sup> - 2CO]<sup>-</sup>: 410.1065, gefunden: 410.1064.

**IR (PE)  $\nu$  (CO):** 2059 (m), 1952 (sh), 1945 (vs), cm<sup>-1</sup>.

### V.7.3 Allgemeine Vorschrift zur Aminolyse der aliphatischen- und phenylsubstituierten Carbenkomplexe

Der Carbenkomplex wird in einem, im Vakuum ausgeheizten und mit Argon befüllten, kühlbaren Schlenkrohr, in einer Mischung aus absolutem Methanol und Dichlormethan, in einem Verhältnis von 3:2, gelöst. Nach Abkühlen auf 8°C, hinzufügen von Argon gesättigtem Wasser und weiterem Abkühlen auf -50°C, werden 1,5 Äquivalente des aliphatischen Aminoszuckers dazugegeben. Nach der entsprechenden Reaktionszeit bei dieser Temperatur, lässt man auf Raumtemperatur auftauen und entsprechend weitererrühren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60, der Firma *Machery und Nagel* mit einer Korngröße von 0,015-0,025 mm, mit einem Eluenten aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 8:1 aufgereinigt.

#### V.7.3.1 Pentacarbonyl{[(2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **12**



**Abbildung 212:** Darstellung von Pentacarbonyl{[(2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **12**

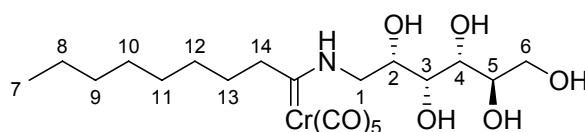
Wie in der allgemeinen Vorschrift **V.7** beschrieben, werden 990 mg (2,84 mmol) Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) **11** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst und 1,2 ml Argon gesättigtes Wasser hinzugefügt. Es werden 772 mg (4,26 mmol) D-Glucamin **1** für die Aminolyse verwendet. Bei -50 °C beträgt die Reaktionszeit zwei und danach bei Raumtemperatur weitere zwei Stunden. Als Produkt erhält man 1,21 g (2,44 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 86%

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>CrNO<sub>10</sub>

**Molmasse:** 497,46 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.62 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 10.15 (br, 1H, NH), 4.93-3.29 (br, 13H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H6, H6', OH2, OH3, OH4, OH5, OH6), 3.02 (t, 2H, J = 8.09 Hz, H14), 1.60 (m, 2H, H13), 1.47 (m, 2H, H8) 1.30 (m, 8H, H9, H10, H11, H12), 0.88 (t, 3H, J = 6.57 Hz, H7) ppm.

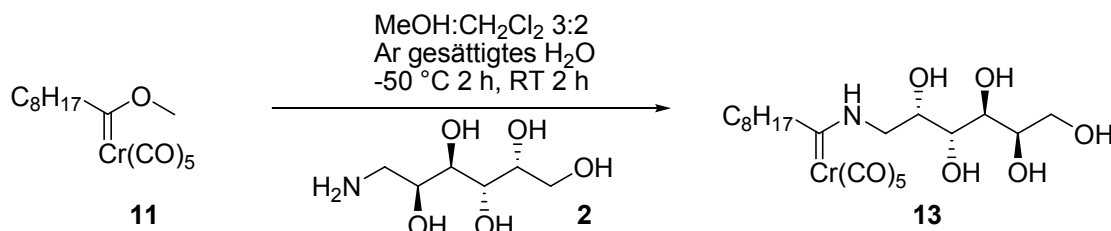
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup> δ = 278.40 / 278.08 (C<sub>Carben</sub>), 225.00 / 224.66 (CO<sub>trans</sub>), 219.90 / 219.79 (CO<sub>cis</sub>), 74.76 / 74.42, 73.33, 72.88 / 72.61, 72.56 / 72.50 (C2, C3, C4, C5), 65.25 (C6), 58.54 / 57.62 (C14), 52.44 / 49.17 (C1), 33.09 (C9), 31.13, 30.55, 30.43 (C10, C11, C12), 26.82 (C13), 23.84 (C8), 14.88 (C7) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode, MeOH):** m/z (%) = 532 (42) [M + Cl]<sup>-</sup>, 504 (5) [M + Cl - CO]<sup>-</sup>, 496 (100) [M - H]<sup>-</sup>, 476 (4) [M + Cl - 2CO]<sup>-</sup>, 440 (22) [M - H - 2CO]<sup>-</sup>, 412 (11) [M - H - 3CO]<sup>-</sup>, 392 (12) [M + Cl - 5CO]<sup>-</sup>, 384 (2) [M - H - 4CO]<sup>-</sup>, 356 (6) [M - H - 5CO]<sup>-</sup>, 340 (2) [M + Cl - 5CO - Cr]<sup>-</sup>.

**HRMS (ESI neg. Mode, MeOH):** berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>CrNO<sub>10</sub> [M - H]<sup>-</sup>: 496.1280, gefunden: 496.1284.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν (CO):** 2053 (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1969 (sh, E), 1922 (vs, A<sub>2</sub><sup>1</sup>), cm<sup>-1</sup>.

### V.7.3.2 Pentacarbonyl{[(2*S*,3*R*,4*S*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **13**



**Abbildung 213:** Darstellung von Pentacarbonyl{[(2*S*,3*R*,4*S*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **13**

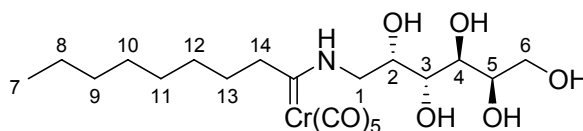
Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 1,12 g (3,22 mmol) Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) **11** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst. Weiterhin werden 1,1 ml Argon gesättigtes Wasser verwendet und 875 mg (4,83 mmol) D-Galactamin **2**. Die Reaktionszeit bei -50 °C beträgt zwei und danach bei Raumtemperatur weitere zwei Stunden. Es entstehen 1,44 g (2,90 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 91%

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>CrNO<sub>10</sub>

**Molmasse:** 497,46 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.67 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 10.08 (s, 1H, NH), 4.65-3.27 (br, 13 H, H<sub>1</sub>, H<sub>1</sub>', H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>6</sub>', OH<sub>2</sub>, OH<sub>3</sub>, OH<sub>4</sub>, OH<sub>5</sub>, OH<sub>6</sub>), 3.01 (t, 2H, J = 7.71 Hz, H<sub>14</sub>), 1.58 (m, 2H, H<sub>13</sub>), 1.45 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 1.29 (m, 8H, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>), 0.87 (t, 3H, J = 6.06 Hz, H<sub>7</sub>) ppm.

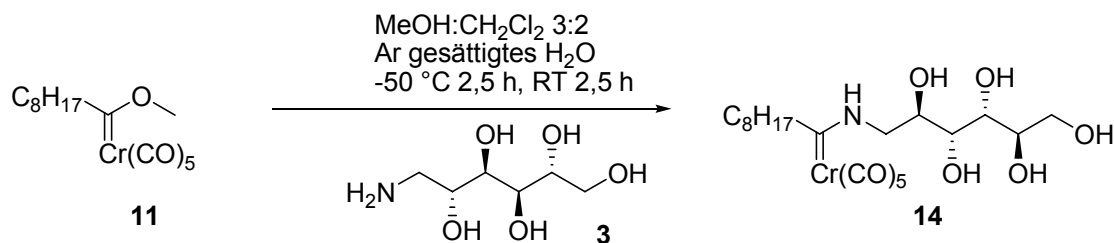
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 278.15 / 278.00 ( $\text{C}_{\text{arben}}$ ), 224.52 / 224.17 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 219.45 / 219.34 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 72.82, 72.16 / 72.01, 71.55 / 71.46, 69.94 / 69.61 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ), 65.06 ( $\text{C}_6$ ), 58.61 / 57.19 ( $\text{C}_{14}$ ), 52.68 / 48.78 ( $\text{C}_1$ ), 32.65 ( $\text{C}_9$ ), 30.69, 30.12, 28.18, 26.40 ( $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{13}$ ), 23.41 ( $\text{C}_8$ ), 14.48 ( $\text{C}_7$ ) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):**  $m/z$  (%) = 1029 (38)  $[\text{2M} + \text{Cl}]^-$ , 993 (6)  $[\text{2M} - \text{H}]^-$ , 532 (100)  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 504 (3)  $[\text{M} + \text{Cl} - \text{CO}]^-$ , 496 (32)  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 476 (5)  $[\text{M} + \text{Cl} - 2\text{CO}]^-$ , 440 (12)  $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$ , 412 (4)  $[\text{M} - \text{H} - 3\text{CO}]^-$ , 392 (5)  $[\text{M} + \text{Cl} - 5\text{CO}]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{CrNO}_{10}$   $[\text{M} - \text{H}]^-$ : 496.1280, gefunden: 496.1271.

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$  ( $\text{CO}$ ):** 2053 (m,  $\text{A}_1^1$ ), 1969 (sh, E), 1922 (vs,  $\text{A}_1^2$ ),  $\text{cm}^{-1}$ .

### V.7.3.3 Pentacarbonyl{[(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **14**



**Abbildung 214:** Darstellung von Pentacarbonyl{[(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy]-hexylamino-1-nonyliden}chrom(0) **14**

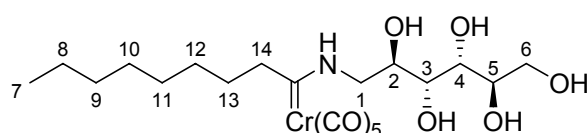
Nach der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** löst man 623 mg (1,79 mmol) Pentacarbonyl(methoxy-1-nonyliden)chrom(0) **11** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml). Nach Hinzufügen von 0,9 ml Argon gesättigtem Wasser, werden 486 mg (2,69 mmol) D-Mannamin **3** als Aminozucker verwendet. Die Reaktionszeit beträgt sowohl bei -50 °C, wie auch bei Raumtemperatur, je zweieinhalb Stunden. Als Produkt erhält man 784 mg (1,58 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 88%

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>CrNO<sub>10</sub>

**Molmasse:** 497,46 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.69 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 10.02 (br, 1H, NH), 5.03-3.54 (br, 13H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H6, H6', OH2, OH3, OH4, OH5, OH6), 2.90 (t, 2H, J = 7.56 Hz, H14), 1.59 (m, 2H, H13), 1.46 (m, 2H, H8) 1.29 (m, 8H, H9, H10, H11, H12), 0.88 (t, 3H, J = 6.98 Hz, H7) ppm.

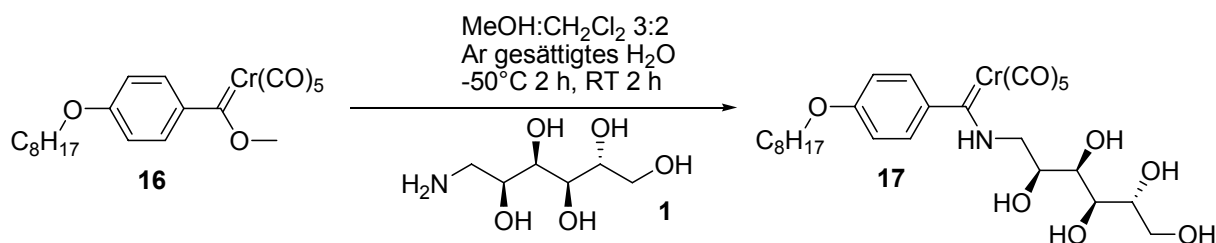
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup> δ = 277.65 / 277.20 (C<sub>Carben</sub>), 223.90 / 223.70 (CO<sub>trans</sub>), 219.00 / 218.80 (CO<sub>cis</sub>), 72.60 / 72.49, 72.41, 71.00 / 70.93, 70.20 / 70.07 (C2, C3, C4, C5), 64.45 (C6), 52.10 / 51.90 (C14), 48.38 / 48.32 (C1), 32.23 (C9), 30.25, 29.68, 27.72 (C10, C11, C12), 25.95 (C13), 23.00 (C8), 14.05 (C7) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode, CH<sub>3</sub>OH):** m/z (%) = 993 (29) [2M -H]<sup>-</sup>, 496 (100) [M -H]<sup>-</sup>, 440 (32) [M -H -2CO]<sup>-</sup>, 412 (17) [M -H -3CO]<sup>-</sup>.

**HRMS (ESI neg. Mode, CH<sub>3</sub>OH):** berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>CrNO<sub>10</sub> [M -H]<sup>-</sup>: 496.1280, gefunden: 496.1276.

**IR (PE) ν (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 2053 (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1969 (sh, E), 1922 (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>), cm<sup>-1</sup>.

V.7.3.4 Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]-carben}chrom(0) **17**



**Abbildung 215:** Darstellung von Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) **17**

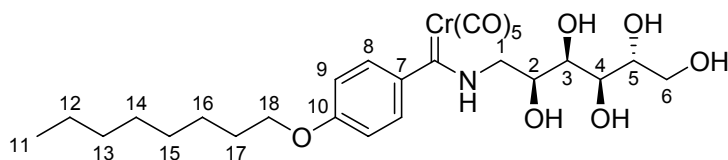
Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 910 mg (2,07 mmol) Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]chrom(0) **16** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst. Weiterhin werden 1,2 ml Argon gesättigtes Wasser verwendet und 562 mg (3,10 mmol) D-Glucamin **1**. Die Reaktionszeit bei -50 °C beträgt zwei und danach bei Raumtemperatur weitere zwei Stunden. Es entstehen 1,06 g (1,80 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 87%

**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>CrNO<sub>11</sub>

**Molmasse:** 589,55 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.67 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 10.62 / 10.06 (*E/Z*-Isomere<sup>223</sup>) (br, 1H, NH), 7.01 (d, 2H, J = 8.72 Hz, H8, H8'), 6.89 (d, 2H, J = 8.59 Hz, H9, H9'), 4.82-3.23 (m, 15H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H6, H6', H18, OH2, OH3, OH4, OH5, OH6), 1.78 (quint., 2H, J = 6.57 Hz, H17), 1.49 (quint., 2H, J = 7.96 Hz, H16), 1.31 (m, 8H, H12, H13, H14, H15), 0.89 (t, 3H, J = 7.08 Hz, H11) ppm.



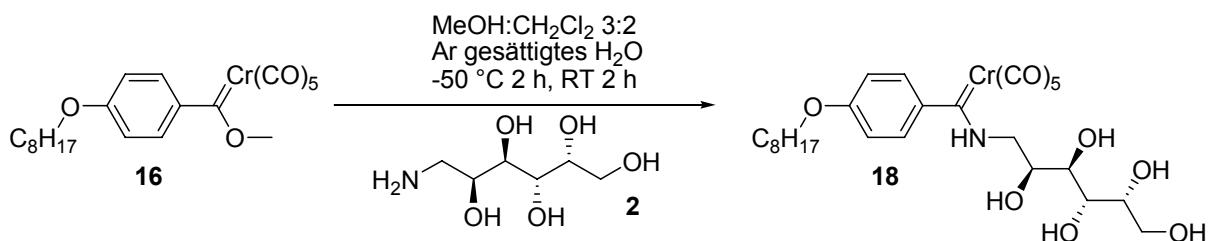
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 276.70 / 276.60 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 225.37 / 225.24 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 219.25 / 218.99 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.46 / 159.22 ( $\text{C}_{10}$ ), 149.45 / 144.32 ( $\text{C}_7$ ), 125.32 / 122.95 ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_8'$ ), 115.49 / 115.31 ( $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_9'$ ), 74.65 / 74.06 ( $\text{C}_5$ ), 73.20 / 73.10 ( $\text{C}_2$ ), 72.68 / 72.43 ( $\text{C}_3$ ), 72.55 / 72.12 ( $\text{C}_4$ ), 69.08 / 68.33 ( $\text{C}_6$ ), 65.07 ( $\text{C}_{18}$ ), 58.59 / 55.04 ( $\text{C}_1$ ), 32.99 ( $\text{C}_{13}$ ), 30.53, 30.42, 27.23, 27.17 ( $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{17}$ ), 23.73 ( $\text{C}_{12}$ ), 14.78 ( $\text{C}_{11}$ ) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):**  $m/z$  (%) = 624 (53)  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 516 (5)  $[\text{M} + \text{Cl} - \text{CO}]^-$ , 588 (100)  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 568 (13)  $[\text{M} + \text{Cl} - 2\text{CO}]^-$ , 532 (32)  $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$ , 504 (12)  $[\text{M} - \text{H} - 3\text{CO}]^-$ , 484 (14)  $[\text{M} + \text{Cl} - 5\text{CO}]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{CrNO}_{11}$   $[\text{M} - \text{H}]^-$ : 588.1543, gefunden: 588.1538.

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$  ( $\text{CO}$ ):** 2053 (m,  $\text{A}_1^1$ ), 1970 (sh, E), 1928 ( $\text{A}_2^1$ , vs),  $\text{cm}^{-1}$ .

#### V.7.3.5 Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*S*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]-carben}chrom(0) **18**



**Abbildung 216:** Darstellung von Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*S*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) **18**

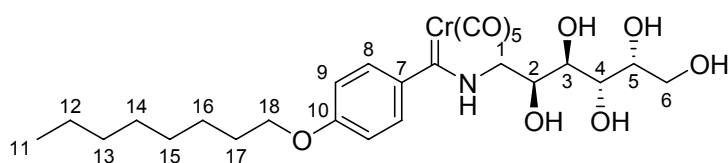
Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 892 mg (2,03 mmol) Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]chrom(0) **16** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst. Weiterhin werden 1,2 ml Argon gesättigtes Wasser verwendet und 550 mg (3,04 mmol) D-Galactamin **2**. Die Reaktionszeit bei -50 °C beträgt zwei und danach bei Raumtemperatur weitere zwei Stunden. Es entstehen 1,01 g (1,73 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 85%

**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>CrNO<sub>11</sub>

**Molmasse:** 589,55 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.71 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.56 / 10.02 (*E/Z*-Isomere<sup>223</sup>) (br, 1H, NH), 6.97 (d, 2H, *J* = 8.20 Hz, H8, H8'), 6.87 (d, 2H, *J* = 8.10 Hz, H9, H9'), 4.65-3.23 (m, 15H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H6, H6', H18, OH2, OH3, OH4, OH5, OH6), 1.72 (quint., 2H, *J* = 6.58 Hz, H17), 1.49 (quint., 2H, *J* = 7.86 Hz, H16), 1.31 (m, 8H, H12, H13, H14, H15), 0.89 (t, 3H, *J* = 7.15 Hz, H11) ppm.

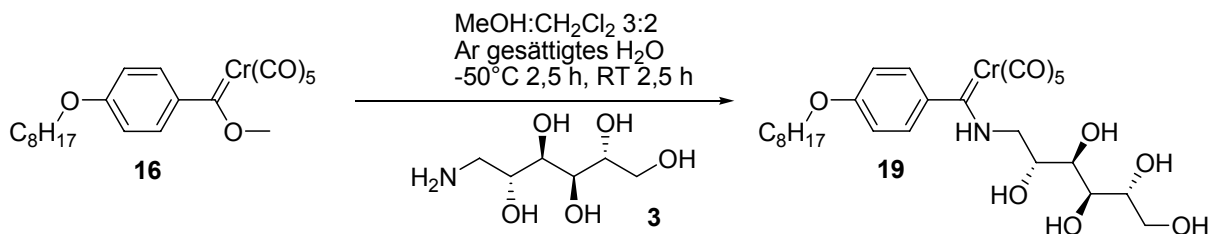
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 276.74 / 276.52 (C<sub>Carben</sub>), 225.12 / 224.98 (CO<sub>trans</sub>), 219.01 / 218.75 (CO<sub>cis</sub>), 160.18 / 158.95 (C10), 149.29 / 144.14 (C7), 125.04 / 122.64 (C8, C8'), 115.27 / 115.06 (C9, C9'), 72.95 (C5), 72.11 (C2), 72.08 (C18), 71.57 / 69.86, 69.57 / 68.93 (C3, C4), 68.85 / 65.08 (C6), 55.64 / 50.08 (C1), 32.75 (C13), 30.28, 30.25, 30.18, 26.99 (C14, C15, C16, C17), 23.49 (C12), 14.56 (C11) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode, CH<sub>3</sub>OH):** *m/z* (%) = 702 (100) [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na]<sup>-</sup>, 674 (37) [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na - CO]<sup>-</sup>, 646 (12) [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na - 2CO]<sup>-</sup>, 618 (11) [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na - 3CO]<sup>-</sup>, 588 (10) [M - H]<sup>-</sup>, 590 (8) [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na - 4CO]<sup>-</sup>, 562 (14) [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na - 5CO]<sup>-</sup>, 504 (3) [M - H - 3CO]<sup>-</sup>.

**HRMS (ESI neg. Mode, CH<sub>3</sub>OH, Natriumformiat):** berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>CrNO<sub>15</sub>Na [M + (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Na]<sup>-</sup>: 702.1461, gefunden: 702.1454.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$  (CO):** 2054 (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1972 (sh, E), 1927 (A<sub>1</sub><sup>2</sup>, vs), cm<sup>-1</sup>.

V.7.3.6 Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]-carben}chrom(0) **19**



**Abbildung 217:** Darstellung von Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) **19**

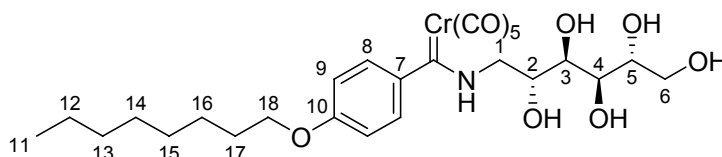
Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 932 mg (2,12 mmol) Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]chrom(0) **16** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst. Weiterhin werden 1,2 ml Argon gesättigtes Wasser verwendet und 575 mg (3,17 mmol) D-Mannamin **3**. Die Reaktionszeit bei -50 °C beträgt zweieinhalb und danach bei Raumtemperatur weitere zweieinhalb Stunden. Es entstehen 1,11 g (1,89 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 89%

**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>CrNO<sub>11</sub>

**Molmasse:** 589,55 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.72 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 10.04 / 9.53 (*E/Z*-Isomere<sup>223</sup>) (br, 1H, NH), 6.93 (d, 2H, J = 7.61 Hz, H8, H8'), 6.83 (d, 2H, J = 7.52 Hz, H9, H9'), 3.97 (t, 2H, J = 5.04 Hz, H18), 3.91-2.87 (m, 13H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H6, H6',

OH2, OH3, OH4, OH5, OH6), 1.74 (quint., 2H,  $J = 5.22$  Hz, H17), 1.44 (quint., 2H,  $J = 5.96$  Hz, H16), 1.29 (m, 8H, H12, H13, H14, H15), 0.88 (t, 3H,  $J = 5.96$  Hz, H11) ppm.

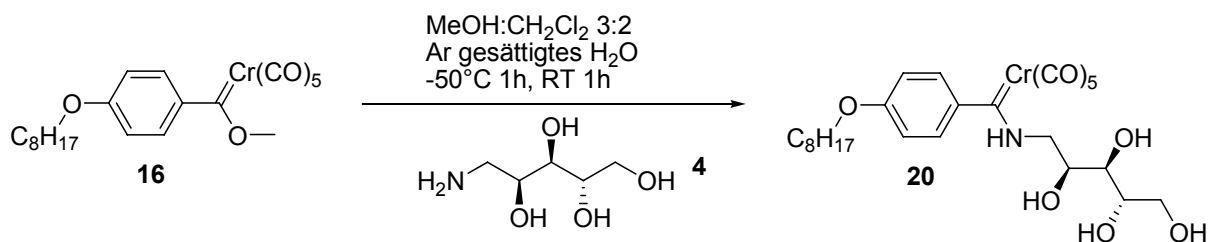
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta = 276.60 / 272.30$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 225.32 / 225.13 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 218.90 / 218.72 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.00 / 158.84 (C10), 149.19 / 144.00 (C7), 125.02 / 122.73 (C8, C8'), 115.12 / 114.96 (C9, C9'), 72.99 / 72.77 (C3), 72.27 (C5), 71.01 / 70.94 (C4), 70.48 / 70.25 (C2), 68.99 (C18), 64.54 / 64.50 (C6), 58.37 / 55.03 (C1), 32.63 (C13), 30.14, 30.06, 30.04, 26.80 (C14, C15, C16, C17), 23.45 (C12), 14.47 (C11) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):**  $m/z$  (%) = 1213 (37)  $[\text{2M} + \text{Cl}]^-$ , 1177 (100)  $[\text{2M} - \text{H}]^-$ , 624 (52)  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 588 (78)  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 532 (39)  $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$ , 448 (16)  $[\text{M} - \text{H} - 5\text{CO}]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{CrNO}_{11}$   $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$ : 532.1639, gefunden: 532.1647.

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$  (CO):** 2055 (m,  $\text{A}^1_1$ ), 1974 (sh, E), 1930 (vs,  $\text{A}^1_2$ ),  $\text{cm}^{-1}$ .

### V.2.3.7 Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*S*)-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) **20**



**Abbildung 218:** Darstellung von Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*S*)-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) **20**

Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 682 mg (1,55 mmol) Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]chrom(0) **16** in einer Mischung aus Dichlormethan (20 ml) und Methanol (30 ml) gelöst. Weiterhin werden 0,7 ml Argon gesättigtes Wasser verwendet und 165 mg (2,32 mmol) L-Arabinamin

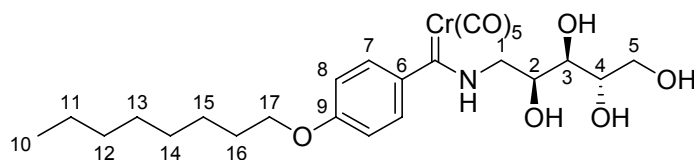
4. Die Reaktionszeit bei  $-50^{\circ}\text{C}$  beträgt eine und danach bei Raumtemperatur eine weitere Stunde. Es entstehen 694 mg (1,24 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 80%

**Summenformel:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{CrNO}_{10}$

**Molmasse:** 559,53 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.67 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 9.84 / 9.58 (*E/Z*-Isomere<sup>223</sup>) (br, 1H, NH), 6.93 (d, 2H,  $J$  = 8.35 Hz, H7, H7'), 6.82 (d, 2H,  $J$  = 8.25 Hz, H8, H8'), 3.97 (t, 2H,  $J$  = 6.06 Hz, H17), 3.82-2.91 (m, 11H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H5', OH2, OH3, OH4, OH5), 1.75 (quint., 2H,  $J$  = 7.06 Hz, H16), 1.44 (quint., 2H,  $J$  = 6.97 Hz, H15), 1.31 (m, 8H, H11, H12, H13, H14), 0.89 (t, 3H,  $J$  = Hz, H10) ppm.

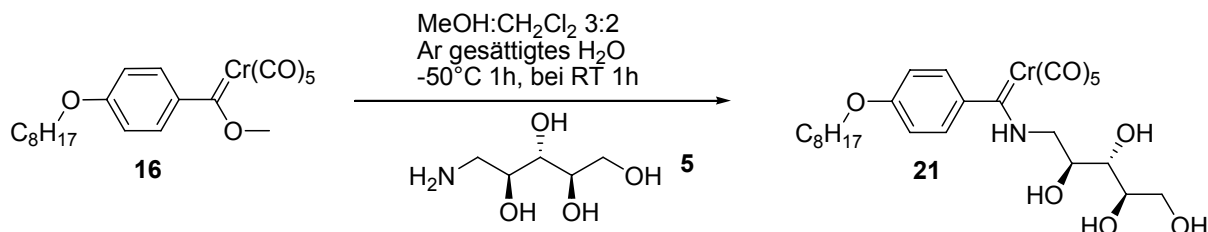
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 276.61 / 272.30 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 225.29 / 225.13 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 218.93 / 218.71 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.01 / 158.80 (C9), 149.16 / 143.98 (C6), 125.02 / 122.68 (C7, C7'), 115.14 / 114.96 (C8, C8'), 74.51 / 73.43 (C3), 72.61 / 72.45 (C4), 69.63 / 69.18 (C2), 68.99 (C17), 64.48 / 64.40 (C5), 58.37 / 55.17 (C1), 32.63 (C12), 30.13, 30.06, 30.04, (C13, C14, C16), 26.80 (C15), 23.44 (C11), 14.47 (C10) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):**  $m/z$  (%) = 1153 (4)  $[\text{2M} + \text{Cl}]^-$ , 1117 (12)  $[\text{2M} - \text{H}]^-$ , 594 (12)  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 558 (100)  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 502 (58)  $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$ , 474 (14)  $[\text{M} - \text{H} - 3\text{CO}]^-$ , 446 (10)  $[\text{M} - \text{H} - 4\text{CO}]^-$ , 418 (24)  $[\text{M} - \text{H} - 5\text{CO}]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{CrNO}_{10}\text{Cl}$   $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ : 594.1193, gefunden: 594.1249.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν (CO):** 2053 (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1970 (sh, E), 1928 (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>), cm<sup>-1</sup>.

**V.7.3.8 Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2S,3S,4R)-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) **21****



**Abbildung 219:** Darstellung von Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2S,3S,4R)-2,3,4,5-tetrahydroxypentylamino]carben}chrom(0) **21**

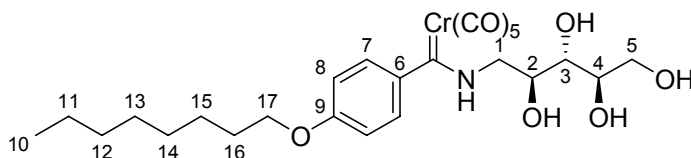
Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 482 mg (1,1 mmol) Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]chrom(0) **16** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst. Weiterhin werden 0,7 ml Argon gesättigtes Wasser verwendet und 250 mg (1,65 mmol) D-Ribamin **5**. Die Reaktionszeit bei -50°C beträgt eine und danach bei Raumtemperatur eine weitere Stunde. Es entstehen 529 mg (0,95 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 86%

**Summenformel:** C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>CrNO<sub>10</sub>

**Molmasse:** 559,53 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.68 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>C(CO)CD<sub>3</sub>): δ = 10.49 / 9.94 (*E/Z*-Isomere<sup>223</sup>) (br, 1H, NH), 6.97 (dd, 2H, J = 8.31 Hz, J = 3.27 Hz, H7, H7'), 6.88 (dd, 2H, J = 7.81 Hz, J = 3.77 Hz, H8, H8'), 4.63 – 3.43 (m, 13H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H5',

H17, OH2, OH3, OH4, OH5), 1.77 (quint., 2H,  $J = 7.18$  Hz, H16), 1.48 (quint., 2H,  $J = 6.45$  Hz, H15), 1.31 (m, 8H, H11, H12, H13, H14), 0.88 (t, 3H,  $J = 4.15$  Hz, H10) ppm.

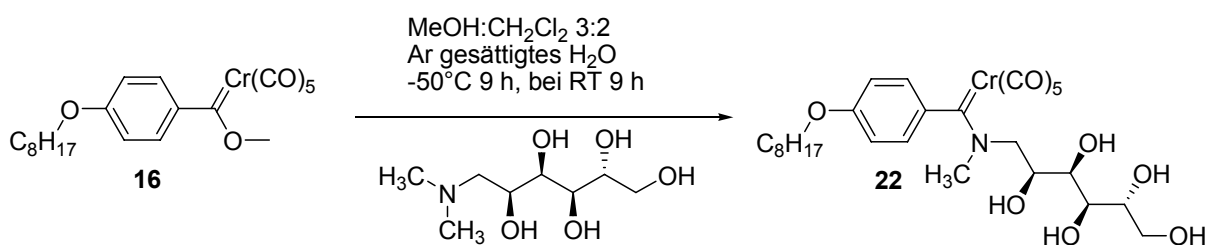
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta = 276.19 / 271.79$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 224.97 / 224.78 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 218.81 / 218.59 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.03 / 158.80 (C9), 149.11 / 143.88 (C6), 124.90 / 122.53 (C7, C7'), 115.05 / 114.88 (C8, C8'), 74.83 / 74.78 (C3), 73.92 / 73.78 (C4), 71.18 / 70.93 (C2), 68.65 (C17), 64.53 / 64.43 (C5), 57.36 / 54.18 (C1), 32.59 (C12), 30.13, 30.08, 30.03, (C13, C14, C16), 26.84 (C15), 23.35 (C11), 14.4517 (C10) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):**  $m/z$  (%) = 1153 (5)  $[2\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 1117 (16)  $[2\text{M} - \text{H}]^-$ , 594 (18)  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 558 (100)  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 502 (25)  $[\text{M} - \text{H} - 2\text{CO}]^-$ , 474 (14)  $[\text{M} - \text{H} - 3\text{CO}]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{CrNO}_{10}\text{Cl}$   $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ : 594.1193, gefunden: 594.1199.

**IR (PE)  $\nu$  (CO):** 2053 (m,  $A_1^1$ ), 1970 (sh, E), 1928 (vs,  $A_1^2$ ),  $\text{cm}^{-1}$ .

#### V.7.3.9 Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy-*N*-methylhexylamino]-carben}chrom(0) **22**



**Abbildung 220:** Pentacarbonyl{[4-octyloxyphenyl]-[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy-*N*-methylhexylamino]carben}chrom(0) **22**

Analog der allgemeinen Vorschrift **V.7.3** werden 546 mg (1,24 mmol) Pentacarbonyl[4-octyloxyphenyl(methoxy)carben]chrom(0) **16** in einer Mischung aus Dichlormethan (40 ml) und Methanol (60 ml) gelöst. Weiterhin werden 1 ml

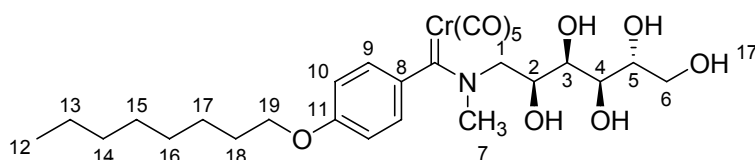
Argon gesättigtes Wasser verwendet und 363 mg D-N-Methylglucamin (1,86 mmol) Die Reaktionszeit bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt neun und danach bei Raumtemperatur weitere neun Stunden. Es entstehen 233 mg (0,39 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 31%

**Summenformel:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{CrNO}_{11}$

**Molmasse:** 603,58 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.54 (Dichlormethan:Methanol 8:1)



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ):  $\delta$  = 6.83 (d, 2H,  $J$  = 7.83 Hz, H9, H9'), 6.72 (d, 2H  $J$  = 7.58 Hz, H10, H10'), 4.11 (s, 3H, H7), 4.08-3.11 (m, 15H, H1, H1', H2, H3, H4, H5, H6, H6', H19, OH2, OH3, OH4, OH5, OH6), 1.76 (quint., 2H,  $J$  = 6.57 Hz, H18), 1.48 (quint., 2H,  $J$  = 6.95 Hz; H17), 1.30 (m, 8H; H13, H14, H15, H16), 0.88 (t, 3H,  $J$  = 6.95 Hz, H12) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 274.65 / 273.47 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 225.65 / 225.58 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 218.83 / 218.78 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 158.32 / 158.15 (C8), 148.85 / 147.50 (C11), 122.95 / 122.07 (C9, C9'), 115.42 / 115.00 (C10, C10'), 75.01 / 74.19 (C3), 73.01 / 72.83 (C2), 72.39 (C5), 71.82 / 71.77 (C4), 69.00 / 67.64 (C19), 64.99 / 62.11 (C6), 51.41 / 50.16 (C1), 45.42 (C7), 30.80 (C14), 30.46, 30.38, 29.64, 27.15 (C15, C16, C17, C18), 23.65 (C13), 14.71 (C12) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Natriumformiat):**  $m/z$  (%) = 716 (5)  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na}]^-$ , 688 (100)  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na} - \text{CO}]^-$ , 660 (3)  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na} - 2\text{CO}]^-$ , 632 (3)  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na} - 3\text{CO}]^-$ , 576 (4)  $[\text{M} + (\text{HCO}_2)_2 + \text{Na} - 5\text{CO}]^-$ .

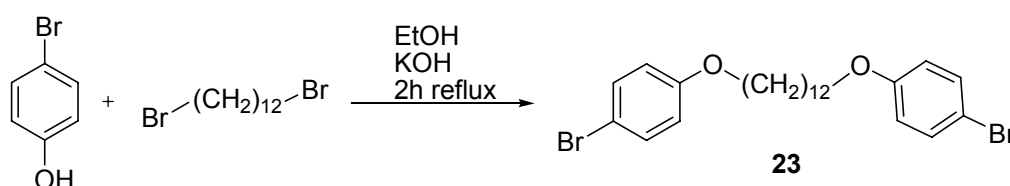


**HRMS (ESI neg. Mode, CH<sub>3</sub>OH, Natriumformiat):** berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>CrNO<sub>14</sub>Na [M +(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Na -CO]<sup>-</sup>: 688,1668, gefunden: 688,1668.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν (CO):** 2054 (m, A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1972 (sh, E), 1928 (vs, A<sub>1</sub><sup>2</sup>), cm<sup>-1</sup>.

#### V.7.4 Synthesen der metallorganischen Bolaamphiphile

##### V.7.4.1 1,12-(Bis-*p*-bromphenylenoxy)octan **23**



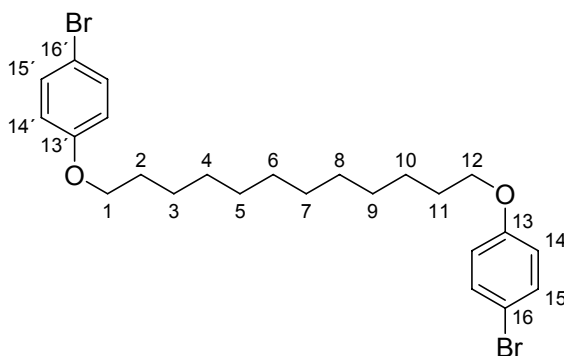
**Abbildung 221:** Darstellung von 1,12-(Bis-*p*-bromphenylenoxy)octan **23**

Unter Eiskühlung werden 4,62 g (82,4 mmol) Kaliumhydroxid in 80 ml Ethanol p.a. unter Rühren gelöst und bei Raumtemperatur mit 7,13 g (41,2 mmol) 4-Bromphenol versetzt. Nach zehn Minuten werden in drei Portionen insgesamt 3,28 g (10 mmol) 1,12-Dibromdodecan hinzugefügt und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Nacheinander wird zweimal mit je 50 ml Wasser, 35 ml 5 %iger Natronlauge und nochmals mit 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Solvens erhält man einen weißen pulverigen Feststoff in quantitativer Ausbeute (5,12 g).

**Ausbeute:** >99%

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Molmasse:** 512,32 g/mol



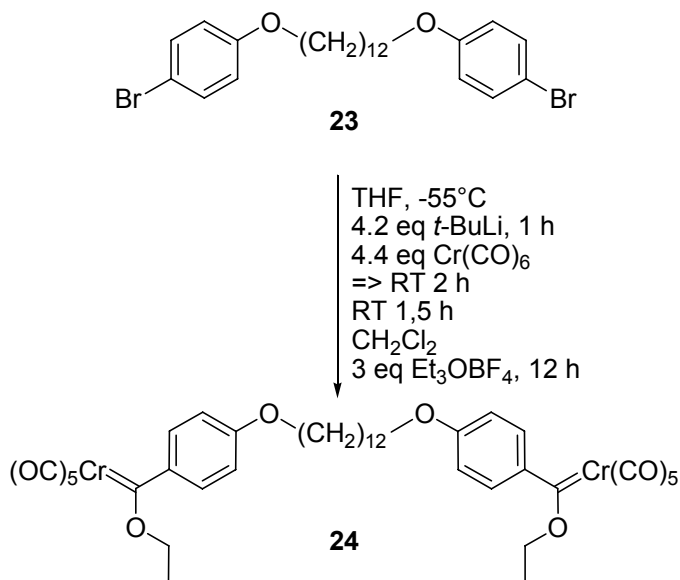
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.21 (dd, 2x2H, J = 6.37 Hz, J = 2.27 Hz, H15, H15'), 6.51 (dd, 2x2H, J = 6.69 Hz, J = 2.15 Hz, H14, H14'), 3.49 (t, 2x2H, J = 6.44 Hz, H1, H12), 1.57 (quint., 2x2H, J = 6.57 Hz, H2, H11), 1.32 (quint., 2x2H, J = 6.82 Hz, H3, H10), 1.28 (m, 2x6H, H4, H5, H6, H7, H8, H9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 159.09 (C13, C13'), 132.92 (C15, C15'), 116.97 (C14, C14'), 113.32 (C16, C16'), 68.49 (C1, C12), 30.37 (C2, C11), 30.35, 30.13, 29.87, (C4, C5, C6, C7, C8, C9), 26.73 (C3, C10) ppm.

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 512 (11)  $[M]^+$ , 172 (100)  $[M - Br - C_6H_4 - C_{12}H_{22}O]^+$ .

**HRMS (EI)** (70 eV): berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}^{79}\text{Br}_2\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 510.0769, gefunden: 510.0765.

### V.7.4.2 Decacarbonyl{dimethoxy[1,12-dodecylen-bis(1',4'-oxy-phenyl)]biscarben}bischrom(0) **24**



**Abbildung 222:** Darstellung von Decacarbonyl{diethoxy[1,12-dodecylen-bis(1',4'-oxyphenyl)]biscarben}bischrom(0) **24**

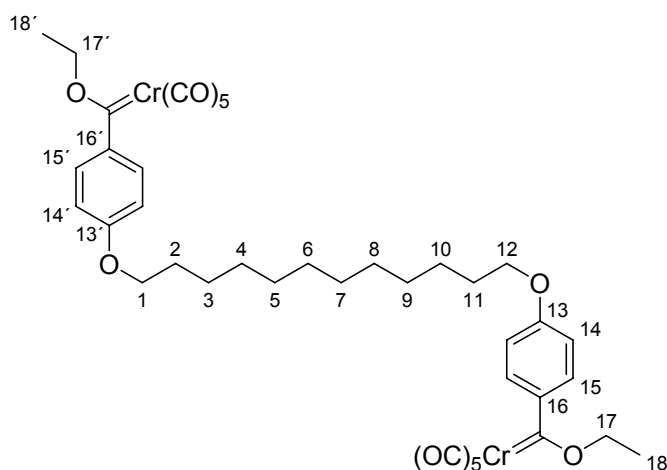
In ein im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltes, kühlbares Schlenkrohr werden 1 g (1,95 mmol) der Verbindung **23** in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Mittels eines Kryostaten wird die Lösung auf -55°C abgekühlt. Nachfolgend lässt man 5,47 ml (8,21 mmol) *tert*-Butyllithium (1,5 M in Hexan, 4,2 Äquivalente), über fünf Minuten hinzutropfen und rührt eine Stunde bei dieser Temperatur, wobei sich die Lösung orange färbt. Daraufhin werden 1,29 g (5,86 mmol, 3 Äquivalente) Chromhexacarbonyl hinzugefügt und die Mischung innerhalb von zwei Stunden auf 10 °C aufgetaut. Nach weiteren 1,5 Stunden wird Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 40 ml Dichlormethan gelöst und 1,11 g (5,85 mmol) kommerziell erhältliches Triethyloxoniumtetrafluoroborat (Firma *Acros*) hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 der Firma *Acros* (0,035-0,070 mm), mit einem Eluenten aus Dichlormethan und Petrolether 40/60 im Verhältnis 2:3 aufgereinigt. Man erhält 0,67 g (0,82 mmol) des Produktes als rot-orangen Feststoff.

**Ausbeute:** 42%

**Summenformel:**  $C_{38}H_{38}Cr_2O_{14}$

**Molmasse:** 850,75 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.71 (Dichlormethan:Petrolether 40/60 2:3)



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CD_3C(O)CD_3$ ):  $\delta$  = 7.78 (dd, 2x2H,  $J$  = 6.82 Hz,  $J$  = 2.02 Hz, H15, H15'), 7.04 (dd, 2x2H,  $J$  = 6.82 Hz,  $J$  = 2.02 Hz, H14, H14'), 5.22 (q, 2x2H,  $J$  = 7.07 Hz, H17, H17'), 4.13 (t, 2x2H,  $J$  = 6.44 Hz, H1, H12), 1.81 (quint., 4H,  $J$  = 8.09 Hz, H2, H11), 1.72 (t, 6H,  $J$  = 7.08 Hz, H18, H18'), 1.49 (quint., 4H,  $J$  = 7.70 Hz, H3, H10), 1.34 (m, 12H, H4, H5, H6, H7, H8, H9) ppm.

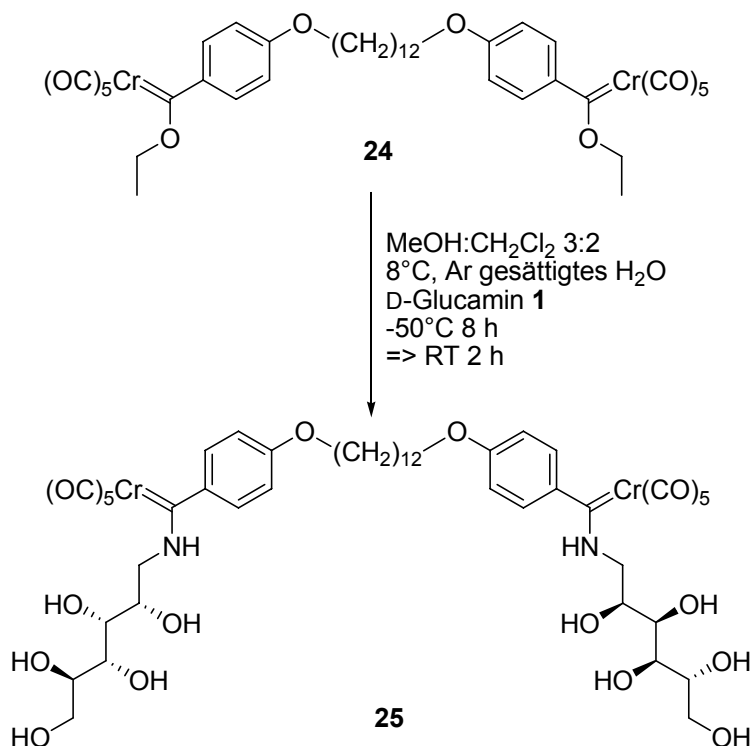
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $CD_3C(O)CD_3$ ):  $\delta$  = 339.93 ( $C_{Carben}$ ), 225.82 ( $CO_{trans}$ ), 218.57 ( $CO_{cis}$ ), 164.58 (C13, C13'), 147.47 (C16, C16'), 130.85 (C15, C15'), 115.33 (C14, C14'), 79.30 (C17, C17'), 69.83 (C1, C12), 30.95, 30.73, (C2, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C11), 27.35 (C3, C10), 16.06 (C18, C18') ppm.

**ESI-MS (neg. Mode,  $CH_3CN$ ):**  $m/z$  (%) = 876 (84)  $[M + CN]^-$ , 848 (23)  $[M + CN - CO]^-$ , 821 (43)  $[M - C_2H_5]^-$ , 820 (38)  $[M + CN - 2CO]^-$ , 792 (100)  $[M + CN - 3CO]^-$ , 765 (25)  $[M - C_2H_5, -2CO]^-$ , 737 (9)  $[M - C_2H_5, -3CO]^-$ , 709 (11)  $[M - C_2H_5, -4CO]^-$ , [502 (25)  $[M - H - 2CO]^-$ , 474 (14)  $[M - H - 3CO]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode,  $CH_3CN$ ):** berechnet für  $C_{41}H_{42}Cr_2NO_{14}$   $[M + CN]^-$ : 876.1412, gefunden: 876.1413.

IR (PE)  $\nu$  (CO): 2057 (m), 1951 (sh), 1943 (vs),  $\text{cm}^{-1}$ .

V.7.4.3 Decacarbonyl{[1,12-dodecylen-bis(1',4'-oxy-phenyl)]-[(bis(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-penta-hydroxyhexylamino)]biscarben}bischrom (0) **25**



**Abbildung 223:** Aminolyse des Carbenkomplexes **24** zum Bisaminocarbenkomplex **25**

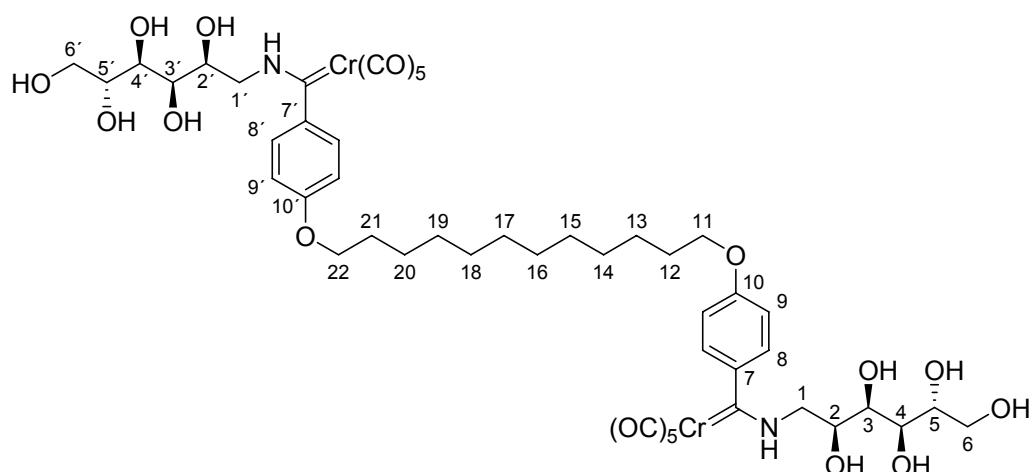
In ein im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltes kühlbares Schlenkrohr werden 500 mg (0,58 mmol) Decacarbonyl{diethoxy[1,12-dodecylen-bis(1',4'-oxyphenyl)]biscarben}-bischrom(0) **25** in einer Mischung aus 60 ml absolutem Methanol und 40 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Mittels Kryostaten wird die Lösung auf 8 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 0,8 ml Argon gesättigtem Wasser und 314 mg (1,73 mmol) D-Glucamin **1** wird auf -50°C abgekühlt und acht Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin lässt man die nun gelbe Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auftauen und rührt für zwei weitere Stunden. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es wird säulenchromatographisch unter Argonschutzgas, bei -8°C an Kiesegel 60 der Firma *Macherey und Nagel* (0,015-0,025 mm) aufgereinigt. Das Produkt (204 mg, 0,18 mmol) ist ein gelber Feststoff.

**Ausbeute:** 31%

**Summenformel:** C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>14</sub>

**Molmasse:** 1120,98 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.59 (Dichlormethan:Methanol 4:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 6.89 (d, 2x2H,  $J$  = 8.67 Hz, H8, H8'), 6.77 (d, 2x2H,  $J$  = 9.04 Hz, H9, H9'), 3.92 (t, 2x2H,  $J$  = 6.21 Hz, H11, H22), 3.88-3.33 (m, 2x8H, 2xH1, 2xH1', H2, H2', H3, H3', H4, H4', H5, H5', 2xH6, 2xH6'), 1.72 (quint., 4H,  $J$  = 6.97 Hz, H12, H21), 1.43 (quint., 4H,  $J$  = 6.02 Hz, H13, H20), 1.30 (m, 12H, H14, H15, H16, H17, H18, H19) ppm.

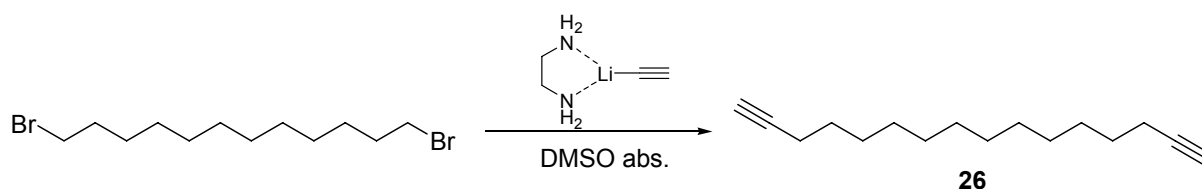
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 278.99 / 278.70 (C<sub>Carben</sub>), 225.21 / 225.13 (CO<sub>trans</sub>), 219.20 / 218.93 (CO<sub>cis</sub>), 160.34 / 159.25 (C10, C10'), 144.51 / 144.47 (C7 / C7'), 124.93 / 122.72 (C8, C8'), 115.47 / 115.21 (C9, C9'), 73.20 / 73.12 (C2, C2'), 73.03 / 72.84 (C4, C4'), 72.29 (C5, C5'), 72.23 / 72.12 (C3, C3'), 69.22 (C11, C22), 64.79 (C6, C6'), 54.43 / 54.29 (C1, C1'), 27.23 (C13, C20), 30.74, 30.57, 30.47 (C12, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C21) ppm.

**ESI-MS (neg. Mode, MeOH):**  $m/z$  (%) = 1155 (63)  $[M + Cl]^-$ , 1119 (100)  $[M - H]^-$ , 1063 (24)  $[M - H - 2CO]^-$ , 1035 (5)  $[M - H - 3CO]^-$ , 979 (11)  $[M - H - 5CO]^-$ , 895 (16)  $[M - H - 8CO]^-$ .

**HRMS (ESI neg. Mode, MeOH):** berechnet für  $C_{48}H_{59}Cr_2N_2O_{22}$   $[M - H]^-$ : 1119.2367, gefunden: 1119.2362.

**IR ( $CH_2Cl_2$ )  $\nu$  (CO):** 2055 (m,  $A_1^1$ ), 1970 (sh, E), 1927 (vs,  $A_1^2$ ),  $cm^{-1}$ .

#### V.7.4.4 1,15-Hexadecadiin **26**



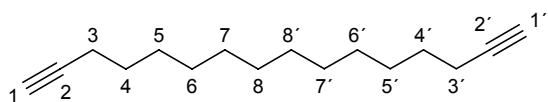
**Abbildung 224:** Darstellung von 1,15-Hexadecadiin **26**

In einen ausgeheizten mit Argon befüllten Kolben, mit kleinem Kühler und Überdruckventil, werden 5 g (15,23 mmol) 1,12-Dibromdodecan in 25 ml absolutem Dimethylsulfoxid suspendiert. Der Kolbeninhalt wird mittels eines Kryostaten auf 19-20 °C gekühlt. Nach Zugabe von 5,61 g (60,92 mmol, 4 Äquivalente) Litiumacetylid-Ethylen-diamin-Komplex lässt man fünf Stunden rühren. Nach Entfernung der Kühlung wird das Produkt viermal mit je 10 ml Petrolether 40/60 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und gegen Ende wird hierbei das sirupöse Produkt mittels Wasserbad auf 45°C erwärmt. Das Produkt wird in quantitativer Ausbeute (3,33 g, 15,23 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** >99%

**Summenformel:**  $C_{16}H_{26}$

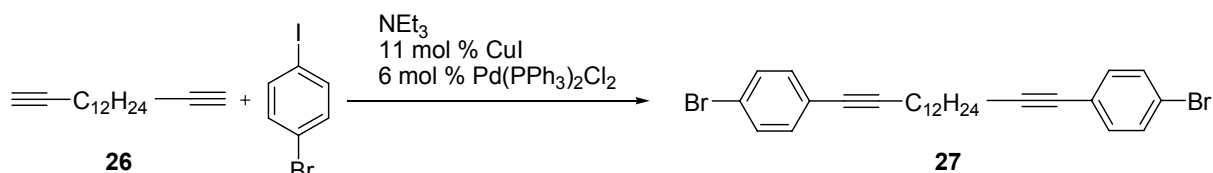
**Molmasse:** 218,38 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.10 (dt, 2x2H,  $J$  = 7.08 Hz,  $J$  = 2.65 Hz, H3, H3'), 1.86 (t, 2x1H,  $J$  = 2.65 Hz, H1, H1'), 1.46 (quint., 2x2H,  $J$  = 6.94 Hz, H4, H4'), 1.32 (m, 2x2H, H8, H8'), 1.20 (m, 12H, 5H, 5H', 6H, 6H', 7H, 7H') ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 84.71 (C2, C2'), 67.99 (C1, C1'), 29.51, 29.43, 29.05, 28.71, 28.46 (C4, C4', C5, C5', C6, C6', C7, C7', C8, C8'), 18.35 (C3, C3') ppm.

#### V.7.4.5 1,16-Bis(4-bromophenyl)hexadeca-1,15-diin **27**



**Abbildung 225:** Darstellung von 1,16-Bis(4-bromphenylen)hexadeca-1,15-diin **27**

In einem, im Vakuum ausgeheizten und mit Argon befüllten, Kolben werden unter Eiskühlung 1,37 g (4,83 mmol) 1-Iod-4-brombenzen und 0,5 g (2,3 mmol) 1,15-Hexadecadiin **26** in 30 ml absoluten Triethylamin suspendiert. Nach der darauf folgenden Zugabe von 203 mg (0,29 mmol, 6 mol%) Bi(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 101 mg (0,53 mmol, 11 mol%) Kupfer(I)iodid lässt man bei stetigem Rühren auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere vier Stunden. Unter vermindertem Druck wird Triethylamin entfernt, der Rückstand in Petrolether 40/60 suspendiert und über Celite filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels, unter Vakuumbedingungen, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 der Firma *Merck* (0,063–0,200 mm), mit Petrolether 40/60 aufgereinigt. Als Produkt lassen sich 801 mg (1,50 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

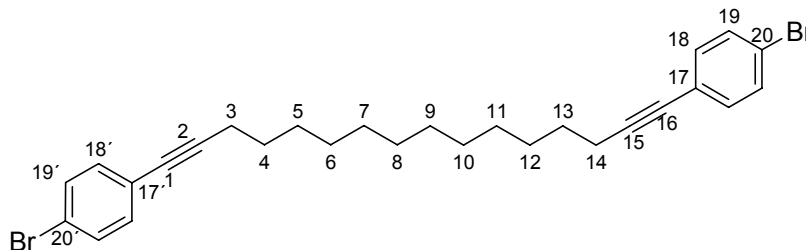
**Ausbeute:** 60%

**Summenformel:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{Br}_2$



**Molmasse:** 528,40 g/mol

**R<sub>f</sub>** (Petrolether 40/60): 0,26



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32 (dd, 2x2H, J = 6.69 Hz, J = 2.02 Hz, H19, H19'), 7.16 (dd, 2x2H, J = 6.69 Hz, J = 1.77 Hz, H18, H18'), 2.30 (t, 2x2H, J = 7.08 Hz, H3, H14), 1.51 (quint., 2x2H, J = 6.95 Hz, H4, H13), 1.36 (m, 2x2H, H8, H9), 1.22 (m, 2x6H, H4, H5, H6, H10, H11, H12) ppm.

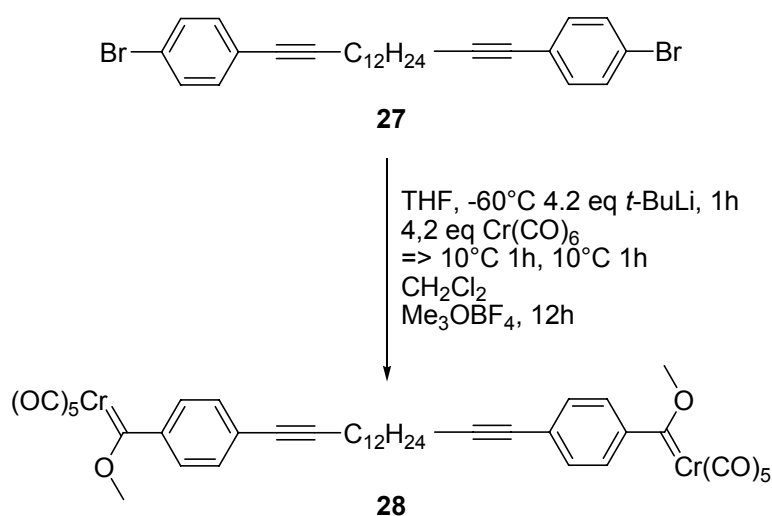
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 133.00 (C19, C19'), 131.37 (C18, C18'), 123.11 (C20, C20'), 121.50 (C17, C17'), 91.78 (C2, C15), 79.59 (C1, C16), 29.57, 29.50, 29.12, 28.91, 28.62 (C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13), 19.42 (C3, C14) ppm.

**EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 528 (98) [M]<sup>+</sup>, 449 [M - Br]<sup>+</sup>, 373 (15) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 370 (9) [M - 2Br]<sup>+</sup>, 349 (3) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 335 (6) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 321 (8) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -2CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 307 (7) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -3CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 294 (3) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 293 (2) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -4CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 279 (2) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -5CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 256 (4) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 242 (11) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 2CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 237 (11) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -8CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 228 (14) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 3CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 223 (24) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -9CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 218 (5) [M - 2Br - 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 214 (11) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 4CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 209 (6) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -10CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 195 (60) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -11CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 186 (3) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 6CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 181 (8) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>, -12CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 172 (30) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 7CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 170 (29) [M - 2Br - 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - 2C<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 157 (12) [M - Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - 2C<sub>2</sub>, -12CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 144 (19) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 9CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 130 (10) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 10CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 116 (72) [M - 2Br - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C<sub>2</sub> - 11CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS (EI)** (70 eV): berechnet für  $C_{29}H_{35}Br_2$  [M]: 526.0871, gefunden: 526.0867.

**Elementaranalyse (%)**: berechnet für  $C_{29}H_{35}Br_2$ : C 63.65, H 6.10; gefunden: C 63.62, H 6.14.

V.7.4.6 Decacarbonyl{dimethoxy[1,16-hexadecadiinyl-bis(1',4'-phenyl)]biscarben}bischrom(0) **28**



**Abbildung 226:** Darstellung von Decacarbonyl{dimethoxy[1,16-hexadecadiinyl-bis(1',4'-phenyl)]biscarben}bischrom(0) **28**

In ein, im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltes kühlbares, Schlenkrohr werden 463 mg (0,88 mmol) der Verbindung **27** in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Mittels eines Kryostaten kühlt man die Mischung auf -60°C ab und tropft innerhalb von fünf Minuten 2,6 ml *tert*-Butyllithium (3,86 mmol, 4,4 Äquivalente, 1,5 mol/l in Hexan) hinzu und rührt bei dieser Temperatur eine Stunde. Nach Zugabe von 849 mg (3,86 mmol) Chromhexacarbonyl, wird innerhalb einer weiteren Stunde auf 10 °C erwärmt und nochmals für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 30 ml Dichlormethan gelöst. Nach Hinzufügen von 569 mg (3,85 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat lässt man zwölf Stunden rühren. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60, der Firma Acros (0,035-0,070 mm), mit einem Eluenten aus Dichlormethan und Petrolether 40/60 im

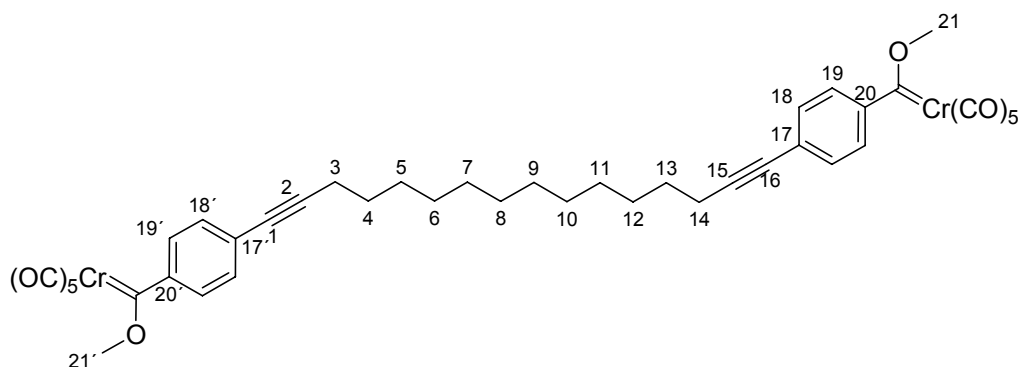
Verhältnis 2:3, unter Argon bei 4 °C, aufgereinigt. Es lassen sich 547 mg (0,62 mmol) eines roten Feststoffs isolieren.

**Ausbeute:** 40%

**Summenformel:** C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

**Molmasse:** 838,12 g/mol

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan:Petrolether 40/60 2:3): 0,77



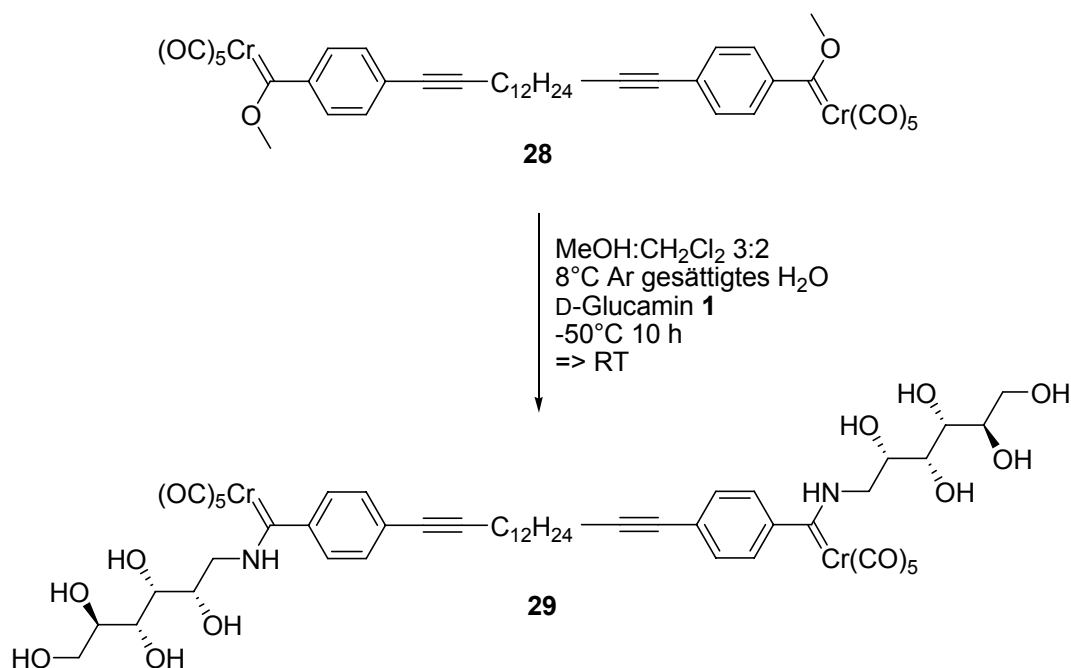
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 7.37 (dd, 2x2H, J = 6.43 Hz, 1.88 Hz, H19, H19'), 7.24 (dd, 2x2H, J = 6.29 Hz, 3.24 Hz, H18, H18'), 4.32 (s, 2x3H, H21, H21'), 2.82 (m, 2x2H, H3, H14), 1.63 (m, 2x2H, H4, H13), 1.36 (m, 16H, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 381.10 (2xC<sub>Carben</sub>), 219.15 (CO<sub>trans</sub>), 214.70 (CO<sub>cis</sub>), 134.12 (C19, C19'), 133.97 (C20, C20'), 131.14 (C18, C18'), 130.36 (C17, C17'), 92.93 (C2, C15), 83.25 (C1, C16), 69.41 (C21, C21'), 32.22 32.19 31.48, 31.43 (C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13), 21.59 (C3, C14) ppm.

**FAB-MS** (mNBA): m/z (%) = 810 (5) [M -CO]<sup>+</sup>, 754 (20) [M -3CO]<sup>+</sup>, 604 (16) [M +H -5CO -Cr -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 586 (5) [M -9CO]<sup>+</sup>, 558 (24) [M -10CO]<sup>+</sup>, 464 [M +H<sup>+</sup> -10CO -Cr -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>.

**IR (PE)  $\nu$  (CO):** 2062 (m), 1955 (sh), 1941 (vs),  $\text{cm}^{-1}$ .

**V.7.4.7 Decacarbonyl{[1,16-hexadecadiinyl-bis(1',4'-phenyl)]-[bis((2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-penta-hydroxyhexylamino)]biscarben}bischrom(0) **29****



**Abbildung 227:** Darstellung des Bisaminolyseproduktes **29** aus dem Biscarbenkomplex **28**

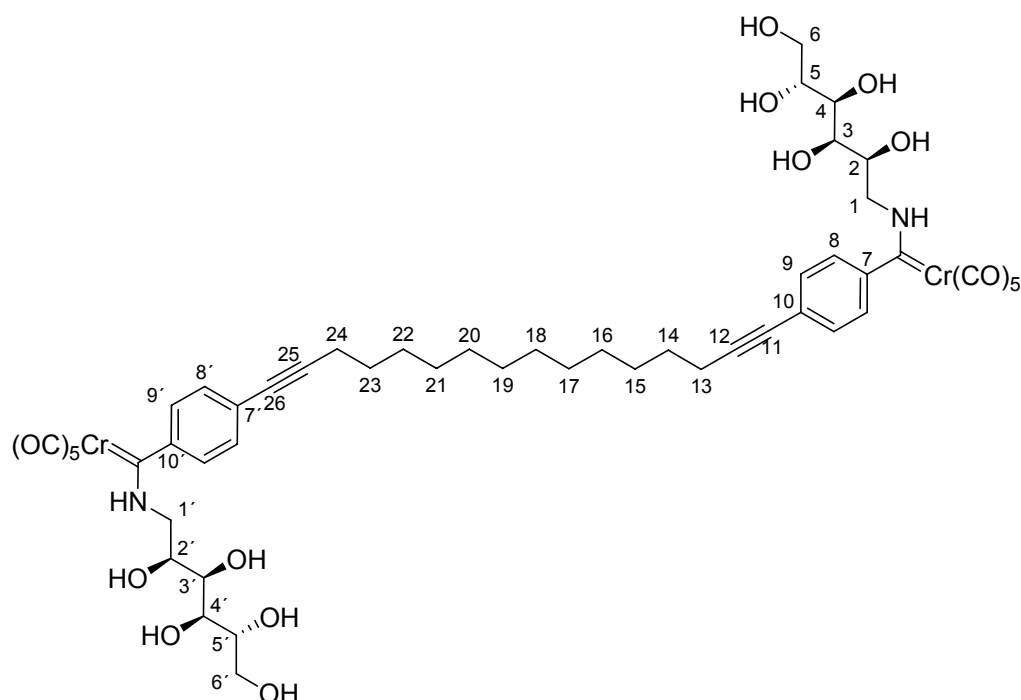
In ein, im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltes, kühlabares Schlenkrohr werden 540 mg (0,63 mmol) Decacarbonyl{dimethoxy[1,16-hexadecadiinyl-bis(1',4'-phenyl)]-biscarben}bischrom(0) **28** in einer Mischung aus 30 ml absolutem Methanol und 20 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlung auf 8 °C mittels eines Kryostaten, werden zuerst 0,8 ml Argon gesättigtes Wasser und daraufhin 344 mg (1,90 mmol, 3 Äquivalente) D-Glucamin **1** hinzugefügt. Nun lässt man auf -50 °C abkühlen und bei dieser Temperatur zehn Stunden rühren. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur, wird unter vermindertem Druck das Lösungsmittelgemisch entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch unter Argonschutzgas, bei -8°C an Kieselgel 60 der Firma *Macherey und Nagel* (0,015-0,025 mm), mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 4:1. Man erhält 167 mg (0,15 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 24%

**Summenformel:** C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub>

**Molmasse:** 1137,0264 g/mol

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan:Methanol 4:1): 0,64



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 7.38 (dd, 2x2H, J = 7.83 Hz, J = 3.28 Hz, H9, H9'), 6.80 (dd, 2x2H, J = 7.83 Hz, J = 3.15 Hz, H8, H8'), 4.16-3.32 (m, 2x8H, 2xH1, 2xH1', H2, H2', H3, H3', H4, H4', H5, H5', 2xH6, 2xH6'), 2.39 (t, 4H, J = 3.16 Hz, H13, H24), 1.59 (quint., 4H, J = 4.30 Hz, H14, H23), 1.47 (quint., 4H, J = 3.40 Hz, H15, H22), 1.33 (m, 12H, H16, H17, H18, H19, H20, H21) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup>  $\delta$  = 277.16 / 274.64 (C<sub>Carben</sub>), 225.28 / 225.14 (CO<sub>trans</sub>), 219.01 / 218.80 (CO<sub>cis</sub>), 155.46 / 150.62 (C10, C10'), 132.70 / 132.43 (C9 / C9'), 124.61 / 123.74 (C7, C7'), 122.75 / 121.12 (C8, C8'), 91.36 (C12, C25), 81.46 (C11, C26), 73.95 / 73.25 (C2, C2'), 73.17 (C5, C5'), 72.37 / 72.33 (C4, C4'), 72.24 / 72.16 (C3, C3'), 64.89 (C6, C6'), 58.22 /

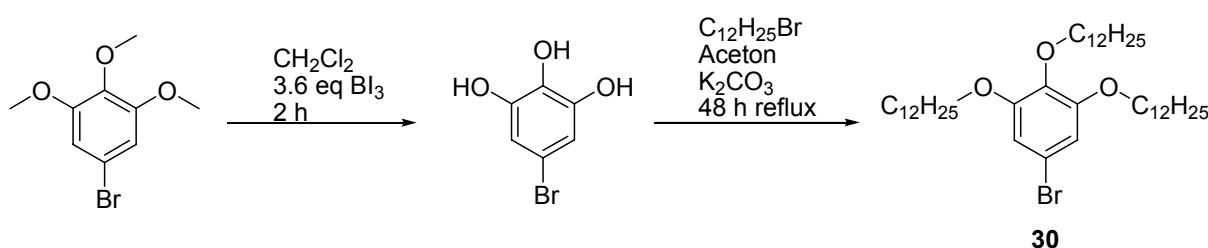
54.75 (C1, C1'), 30.85, 30.81, 30.39, 30.14, 30.07 (C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C21, C22, C23), 20.19 (C13, C24) ppm.

**FAB-MS** (mNBA):  $m/z$  (%) = 1136 (2)  $[M]^+$ , 945 (3)  $[M + H - 5CO - Cr]^+$ , 805 (1)  $[M + H - 10CO - Cr]^+$ , 460 (15)  $[M - 10CO - 2Cr - C_7H_{14}NO_5 - C_6H_4 - C_2]^+$ , 252 (25)  $[M - 10CO - 2Cr - C_7H_{14}NO_5 - C_6H_4 - C_2 - C_2H_4 - C_6H_{14}NO_5]^+$ .

**IR** ( $CH_2Cl_2$ )  $\nu$  (**CO**): 2054 (m,  $A_1^1$ ), 1986 (sh, E), 1925 (vs,  $A_1^2$ ),  $cm^{-1}$ .

### V.7.5 Synthese des kohlenhydratsubstituierten Pentacarbonyl-(tridodecyloxyphenyl)aminocarben-Chromkomplexes **32**

#### V.7.5.1 Brom-1,2,3-tri(dodecyloxy)benzen **30**



**Abbildung 228:** Darstellung von 5-Brom-1,2,3-tri(dodecyloxy)benzen **30**

5 g (18,25 mmol) 1-Brom-3,4,5-trimethoxybenzen werden in einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Kolben, in 60 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Unter Kühlung mittels eines Eisbades gibt man 21,41 g (54,75 mmol) Bortriiodid<sup>205</sup> hinzu. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin 40 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung hinzugefügt. Nach der Zugabe von 20 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung und darauf folgendem vorsichtigem ansäuern mit 10 ml konzentrierter Salzsäure, wird die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Rohprodukt, 5-Brom-1,2,3-trihydroxybenzen, ist ein weißer Feststoff, der direkt, ohne weitere Aufarbeitung für die nachfolgende Alkylierung eingesetzt wird.

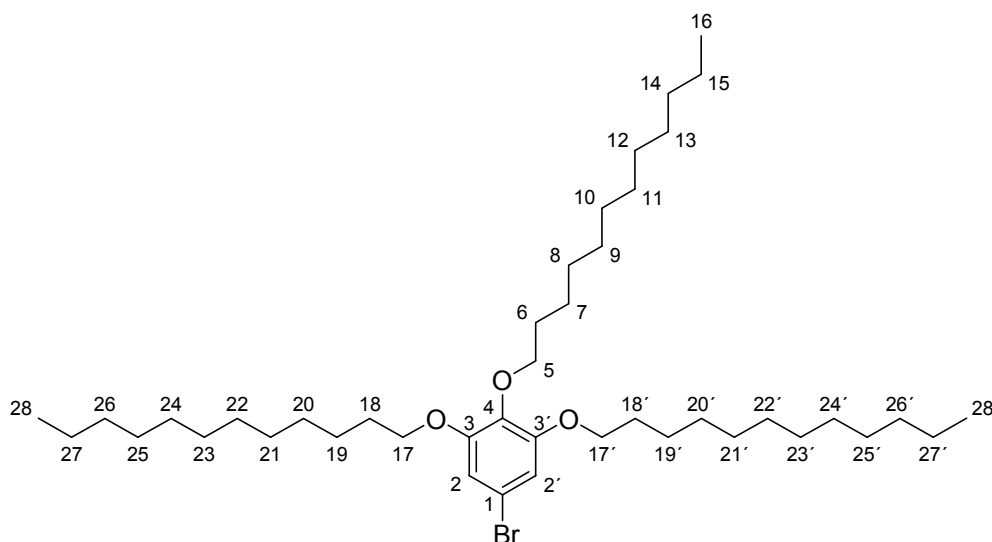
11,83 g 1-Bromdodecan (47,70 mmol), gelöst in 90 ml Aceton, werden zu einer Suspension aus 14,55 g (105,52 mmol) Kaliumcarbonat und 3,7 g des Rohproduktes, in 260 ml Aceton getropft. Nach 48 stündigem refluxieren wird ungelöstes Kaliumcarbonat abfiltriert und das organische Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Den Rückstand löst man in 40 ml Diethylether, wäscht je zweimal mit 10 ml Wasser, fünf prozentiger Natronlauge und nochmals mit Wasser. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Mittels einer nachfolgenden säulenchromatographischen Aufreinigung, an Kieselgel 60 der Firma Acros (0,035-0,070 mm), mit einem Eluenten aus Petrolether 60/40 und Dichlormethan im Verhältnis 6:1, erhält man als Produkt 11,05 g (15,60 mmol) eines leicht gelblichen Feststoffs.

**Ausbeute:** 87%

**Summenformel:**  $C_{42}H_{77}BrO_3$

**Molmasse:** 709,96 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.29 (Petrolether 60/40 : Dichlormethan 6:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.67 (s, 2H, H2, H2'), 3.93 (m, 3x2H, H5, H17, H17'), 1.79 (m, 3x2H, H6, H18, H18'), 1.46 (m, 3x2H, H19, H19', H7), 1.27 (m, 3x16H, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14, H15, H20, H20', H21, H21', H22,

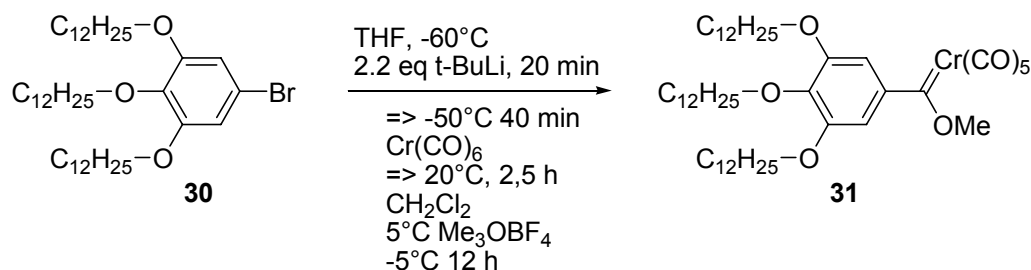
H22', H23, H23', H24, H24', H25, H25', H26, H26', H27, H27'), 0.88 (t, 3x3H, J = 6.67 Hz, H16, H28, H28') ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.80 (C4), 137.41 (C3, C3'), 115.53 (C1), 110.10 (C2, C2'), 69.26 (C5, C17, C17'), 31.92 (C14, C26, C26'), 29.62 (C6, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C18, C18', C20, C20', C21, C21', C22, C22', C23, C23', C24, C24', C25, C25'), 26.02 (C7, C19, C19'), 22.69 (C15, C27, C27'), 14.10 (C16, C28, C28') ppm.

**FAB-MS** (mNBA):  $m/z$  (%) = 710 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 630 (25)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ , 542 (15)  $[\text{M} + 2\text{H} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+$ , 373 (14)  $[\text{M} + 3\text{H} - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+$ , 203 (48)  $[\text{M} + 4\text{H} - 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+$ .

**Elementaranalyse** (%): berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{BrO}_3$ : C 71.05, H 10.93; gefunden: C 71.75, H 10.82.

#### V.7.5.2 Pentacarbonyl[methoxy-1-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-carben]chrom(0) **31**



**Abbildung 229:** Darstellung von Pentacarbonyl[methoxy-1-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-carben]chrom(0) **31**

In ein, im Vakuum ausgeheiztes und mit Argon befülltes, Schlenkrohr werden 0,56 g (0,79 mmol) 1-Brom-3,4,5-tridodecyloxybenzen **30** gegeben und in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf -60 °C werden 1,05 ml (1,78 mmol) *tert*-Butyllithium (1,7 M in Pentan) zugefügt. Nach 20 minütigem Rühren erwärmt man innerhalb von 40 Minuten auf -50 °C und fügt 392 mg (1,78 mmol) Chromhexacarbonyl hinzu. Innerhalb von 2,5 Stunden wird auf 20 °C erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach lösen des Rückstandes in 40 ml Dichlormethan, kühlt man auf 5 °C ab und fügt



320 mg (2,2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat hinzu. Die Methylierung wird über Nacht bei -5 °C vervollständigt.

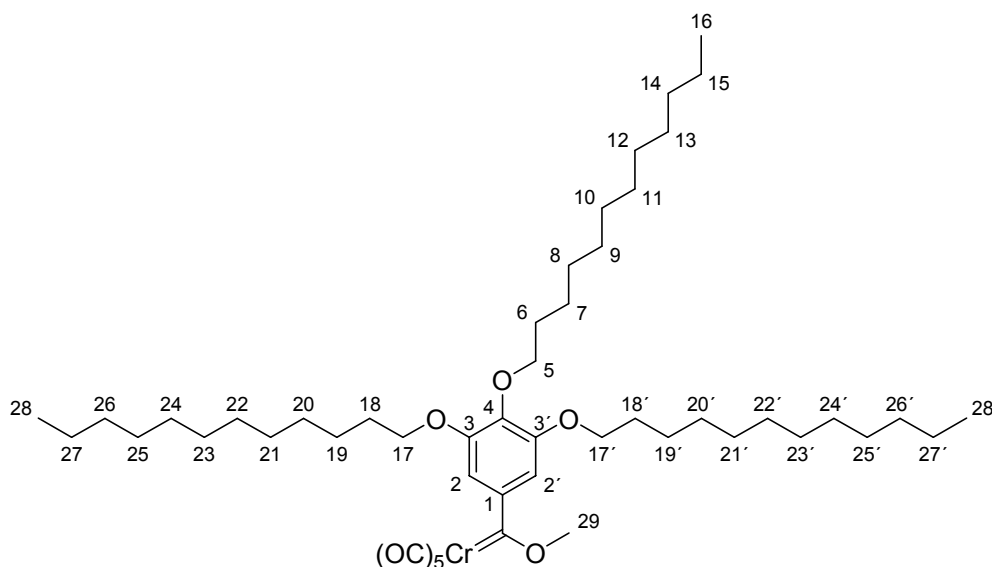
Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch bei 4 °C unter Argonschutzgas, an Kieselgel 60 der Firma *Machery und Nagel* (0,015-0,025 mm), mit einem Eluenten aus Petrolether 40/60 und Dichlormethan im Verhältnis 4:1. Als Produkt erhält man 360 mg (0,42 mmol) eines roten Feststoffs.

**Ausbeute:** 53%

**Summenformel:** C<sub>49</sub>H<sub>80</sub>CrO<sub>9</sub>

**Molmasse:** 865,15 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.63 (Petrolether 40/60 : Dichlormethan 4:1)



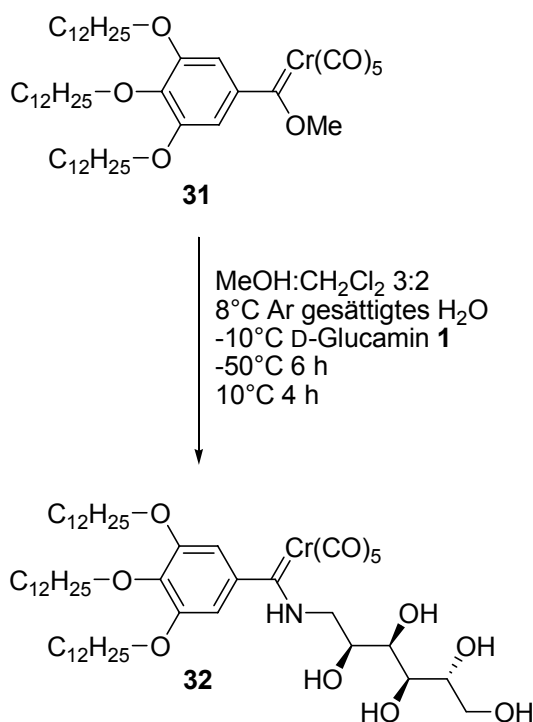
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.00 (s, 2H, H2, H2'), 4.21 (t, 2H, J = 6.45 Hz, H5), 4.10 (s, 3H, H29), 3.91 (t, 2x2H, J = 6.35, Hz, H17, H17'), 1.71 (quint., 2x2H, J = 8.15 Hz, H18, H18'), 1.59 (quint., 2H, J = 7.65 Hz, H6), 1.43 (quint., 3x2H, J = 6.95 Hz, H7, H19, H19'), 1.30 (m, 3x16H, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14, H15, H20, H20', H21, H21', H22, H22', H23, H23', H24, H24', H25, H25', H26, H26', H27, H27'), 0.93 (t, 3x3H, J = 7.16 Hz, H16, H28, H28') ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 344.82 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 224.45 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 217.68 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 153.38 (C4), 148.57 (C3, C3'), 143.40 (C1), 106.20 (C2, C2'), 74.09, 69.80 (C5, C17, C17'), 67.18 (C29), 32.74 (C14, C26, C26'), 30.63, 30.60, 30.56, 30.48, 30.23, 30.21, 30.18 (C6, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C18, C18', C20, C20', C21, C21', C22, C22', C23, C23', C24, C24', C25, C25'), 26.90 (C7, C19, C19'), 23.52 (C15, C27, C27'), 14.76 (C16, C28, C28') ppm.

**FAB-MS** (mNBA):  $m/z$  (%) = 724 (96)  $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$ , 673 (12)  $[\text{M} + \text{H}^+ - 5\text{CO}, -\text{Cr}]^+$ , 556 (15)  $[\text{M} - 5\text{CO}, -\text{Cr}, -\text{OCH}_3, -\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]^+$ , 505 (11)  $[\text{M} + 2\text{H} - 5\text{CO}, -\text{Cr}, -\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+$ , 489 (6)  $[\text{M} + \text{H} - 5\text{CO}, -\text{Cr}, -\text{C}_{12}\text{H}_{25}, -\text{CH}_3]^+$ , 165 (19)  $[\text{M} + 2\text{H} - 5\text{CO}, -\text{Cr}, -3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+$ .

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ )  $\nu$  (**CO**): 2059 (m), 1953 (sh), 1943 (vs),  $\text{cm}^{-1}$ .

V.7.5.3 Pentacarbonyl{3,4,5-tridodecyloxyphenyl-  
[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxy-  
hexylamino]carben}chrom(0) **32**



**Abbildung 230:** Darstellung von Pentacarbonyl{3,4,5-tridodecyloxyphenyl[(2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexylamino]carben}chrom(0) **32**

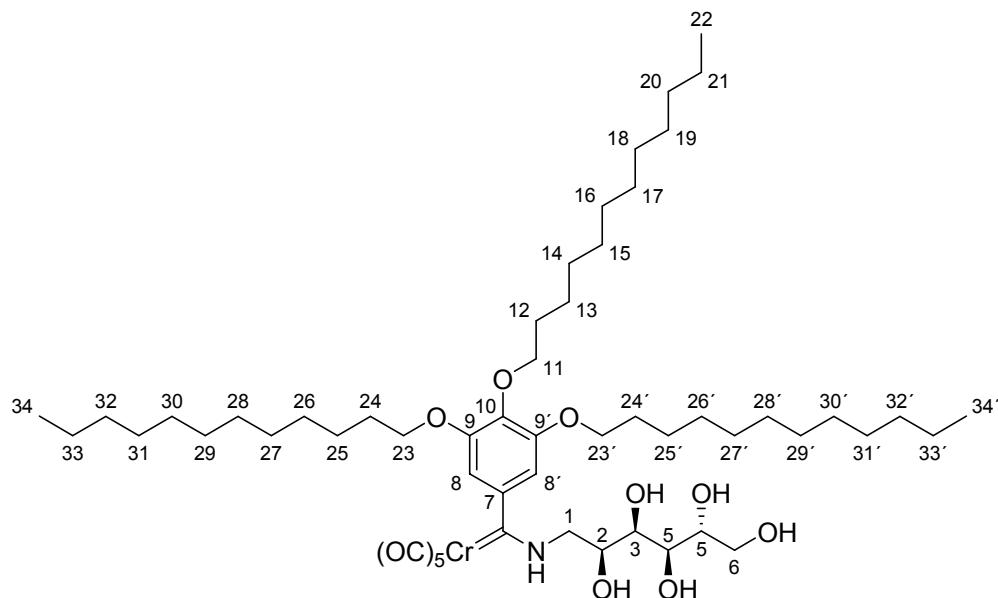
In einem, im Vakuum ausgeheizten und mit Argon befüllten, kühlbaren Schlenkrohr werden 360 mg (0,42 mmol) Pentacarbonyl[methoxy-1-(3,4,5-tridodecyloxy-phenyl)carben]chrom(0) **31** in einer Mischung aus 40 ml absolutem Dichlormethan und 60 ml absolutem Methanol gelöst und 0,5 ml Argon gesättigtes Wasser hinzugefügt. 114 mg (0,63 mmol) D-Glucamin werden bei -10 °C hinzugefügt und die Mischung zuerst bei -50°C für sechs Stunden gerührt, daraufhin bei 10 °C für weitere vier Stunden. Das Lösungsmittelgemisch wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60, der Firma *Machery und Nagel* (0,015-0,025 mm), mit einem Eluenten aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 16:1 bei -10 °C unter Argonschutzgas aufgereinigt. Zu erhalten sind 324 mg (0,32 mmol) eines gelben Feststoffs.

**Ausbeute:** 76%

**Summenformel:** C<sub>54</sub>H<sub>91</sub>CrNO<sub>13</sub>

**Molmasse:** 1014,30 g/mol

**R<sub>f</sub>:** 0.46 (Dichlormethan:Methanol 16:1)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 10.65 / 10.11 (*E/Z*-Isomere<sup>223</sup>) (br, 1H, NH), 6.21 (s, 2H, H<sub>8</sub>, H<sub>8'</sub>), 4.78-3.46 (m, 19H, H<sub>1</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>23</sub>, H<sub>23'</sub>, OH<sub>2</sub>, OH<sub>3</sub>, OH<sub>4</sub>, OH<sub>5</sub>, OH<sub>6</sub>), 1.79 (quint., 3x2H, J = 7.73 Hz, H<sub>12</sub>, H<sub>24</sub>, H<sub>24'</sub>), 1.52 (quint., 3x2H, J = 6.03 Hz, H<sub>13</sub>, H<sub>25</sub>, H<sub>25'</sub>), 1.31 (m, 48H, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>17</sub>, H<sub>18</sub>, H<sub>19</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>21</sub>, H<sub>26</sub>, H<sub>26'</sub>, H<sub>27</sub>, H<sub>27'</sub>, H<sub>28</sub>, H<sub>28'</sub>, H<sub>29</sub>, H<sub>29'</sub>, H<sub>30</sub>, H<sub>30'</sub>, H<sub>31</sub>, H<sub>31'</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>32'</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>33'</sub>), 0.89 (t, 3x3H, J = 6.6 Hz, H<sub>22</sub>, H<sub>34</sub>, H<sub>34'</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>(O)CD<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomere<sup>223</sup> δ = 275.94 / 272.47 (C<sub>Carben</sub>), 225.41 / 225.33 (CO<sub>trans</sub>), 219.35 / 219.16 (CO<sub>cis</sub>), 154.65 / 154.23 (C<sub>10</sub>), 152.00 / 146.90 (C<sub>9</sub> / C<sub>9'</sub>), 139.03 / 137.67 (C<sub>7</sub>), 102.64 / 100.23 (C<sub>8</sub> / C<sub>8'</sub>), 74.30 / 74.25 (C<sub>2</sub>), 73.35 / 73.29 (C<sub>3</sub>), 72.66 (C<sub>5</sub>), 72.60 / 72.32 (C<sub>4</sub>), 70.30 (C<sub>11</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>23'</sub>), 65.28 (C<sub>6</sub>), 58.59 / 55.26 (C<sub>1</sub>, C<sub>1'</sub>), 33.27 (C<sub>20</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>32'</sub>), 31.79, 31.06, 30.99, 30.95, 30.80, 30.79, 30.75 (C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>24'</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>26'</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>27'</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>28'</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>29'</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>30'</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>31'</sub>), 27.54 (C<sub>13</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>25'</sub>), 23.95 (C<sub>21</sub>, C<sub>33</sub>, C<sub>33'</sub>), 14.99 (C<sub>22</sub>, C<sub>34</sub>, C<sub>34'</sub>) ppm.

**FAB-MS** (mNBA):  $m/z$  (%) = 1014 (6)  $[M + H]^+$ , 959 (8)  $[M - 2CO]^+$ , 930 (5)  $[M - 3CO]^+$ , 902 (9)  $[M - 4CO]^+$ , 874 (100)  $[M - 5CO]^+$ , 822 (82)  $[M - 5CO - Cr]^+$ , 654 (14)  $[M + H - 5CO - Cr - C_{12}H_{25}]^+$ , 489 (34)  $[M - 5CO - Cr - C_{12}H_{25} - C_6H_{12}O_5]^+$ , 166 (67)  $[M + 2H - 5CO - Cr - 3C_{12}H_{25} - C_6H_{12}O_5]^+$ .

**IR** ( $CH_2Cl_2$ )  $\nu$  (**CO**): 2055 (m,  $A_1^1$ ), 1978 (sh, E), 1927 (vs,  $A_1^2$ ),  $cm^{-1}$ .

### V.7.6 Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der beschriebenen *Diels-Alder*-Reaktionen

Durchführung in Lösung:

43 mg, 0,04 ml (0,50 mmol) Acrylsäuremethylester werden unter Rühren mit 50 mg (0,75 mmol) frisch gekrackten und destilliertem Cyclopentadien bei entsprechender Temperatur in 1 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Je nach Reaktion wird die entsprechende Menge des Titanocencholesterol-Derivats **33** hinzugefügt. Nach einer Stunde Reaktionszeit, wird über wenig Florisil® der Firma Acros (60-100 mesh), bei entsprechender Temperatur innerhalb von fünf Minuten das Titanocenderivat entfernt. Ist **33** nicht in der Reaktionsmischung vorhanden, entfällt dies. Zur Bestimmung der *endo/exo* Verhältnisse wurden jeweils zwei Tropfen entnommen und mittels GC/MS untersucht. Währenddessen wird zur Ausbeutebestimmung das Eluat beziehungsweise die Reaktionslösung unter vermindertem Druck, ohne Erwärmen, vom Lösungsmittel und den Edukten befreit.

Durchführung im Gel:

20 mg (0,02 mmol) des Titanocengelators **33** werden in 1 g Toluol erwärmt, bis eine Lösung entstanden ist. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur tritt erst nach einigen Minuten die Gelbildung ein, so dass zuerst 50 mg (0,75 mmol) frisch gekracktes und destilliertes Cyclopentadien und Acrylsäuremethylester 43 mg, 0,04 ml (0,50 mmol) hinzugefügt werden können. Bei den Reaktionen bei  $-20^\circ C$ , wird das Reaktionsgefäß sofort in ein Kältebad ( $-20^\circ C$ , Kryostat) überführt. Die Entfernung des Titanocenderivats erfolgt analog der Durchführung in Lösung. Bei den Reaktionen unterhalb Raumtemperatur wurde eine gekühlte Säule verwendet.

## VI Anhang

### VI.1 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> H. Bohidar, P. Dubin, Y. Osada, *Polymer gels: fundamentals and applications*, American Chemical Society, Washington DC **2003**.
- <sup>2</sup> R. G. Weiss, P. Terech (Hrsg.), *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, Heidelberg **2006**.
- <sup>3</sup> F. Fages, F. Vögtle, M. Žinić (Hrsg.), Low Molecular Mass Gelators, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256.
- <sup>4</sup> D. K. Smith (Hrsg.), Low Molecular Weight Organic Gelators, *Tetrahedron* **2007**, 63, 7271.
- <sup>5</sup> a) J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2263; b) B. Xing, C. W. Yu, K. H. Chow, P. L. Ho, D. Fu, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14846; c) K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1869; d) J. C. Tiller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 3072; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3180; e) S. Kiyonaka, K. Sugiyasu, S. Shinkai, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10954; f) S. Yanagida, S. Kambe, W. Kubo, K. Murakoshi, Y. Wada, T. Kitamura, *Z. Phys. Chem.* **1999**, 212, 31; g) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12675-12676; h) R. J. H. Hafkamp, B. P. A. Kokke, I. M. Danke, P. M. Geurts, A. E. Rowan, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1997**, 545; i) F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 715.
- <sup>6</sup> J. H. van Esch, F. Schoonbeck, M. de Loos, H. Kooijman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 937.
- <sup>7</sup> G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, 22, 2599.
- <sup>8</sup> T. Klawonn, A. Gansäuer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2007**, 1894.
- <sup>9</sup> T. Tu, W. Assenmacher, H. Peterlik, R. Weissbarth, M. Nieger, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6486.
- <sup>10</sup> G. Bühler, T. Klawonn, F. A. Zschoche, K. H. Dötz, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, W. Assenmacher, W. Mader, N. Hüsing, U. Schubert, *in Vorbereitung*.
- <sup>11</sup> C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1993**.
- <sup>12</sup> a) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**; b) N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1996**; c) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1,2*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- <sup>13</sup> L. C. Cadet, *Mem. Mat. Phys.* **1760**, 3, 623.
- <sup>14</sup> E. Frankland, *Liebigs. Ann. Chem.* **1849**, 71, 171.
- <sup>15</sup> L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, 57, 749.

- 16 W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- 17 a) K. Tani, T. Yamagata, S. Aktuagawa, H. Komobayashi, T. Taketomi, K. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5200; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108)
- 18 J. Smid, R. Hafner, R. Jira, J. Sedlmaier, R. Sieber, A. Sabble, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93.
- 19 a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; b) W. D. Wulff, in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, L. S. Liebeskind, Hrsg., JAI Press Inc., Greenwich Conn, **1989**, Vol. 1; c) W. D. Wulff, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, Hrsg., Pergamon Press, **1990**, Vol. 5; d) W. D. Wulff, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, R. G. A. Stone, G. Wilkinson, Hrsg., Pergamon Press, **1995**, Vol. 12, 469; e) Wulff, W. D., *Organometallics* **1998**, *17*, 3116; f) L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105; g) A. de Meijer, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; h) K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187; i) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 177; j) F. Z. Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**; k) C. F. Bernasconi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 299. l) M. Doyle in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Hrsg., Pergamon Press, **1995**, Vol 12; m) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271.
- 20 a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil. H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; b) G. Natta, *Scientif. Americ.* **1961**, *205*, 33; c) B. L. Goodall, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 191.
- 21 H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
- 22 A) T. J. Kearly, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039; b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- 23 A. Gansäuer, M. Pierobon, *Synlett* **2000**, *9*, 1357.
- 24 A. Gansäuer, T. Lauterbach, D. Geich-Gimbel, *Chemistry* **2004**, *10*(20), 4983.
- 25 J. Friedrich, M. Dolg, A. Gansäuer, D. Geich-Gimbel, T. Lauterbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(19), 7071.
- 26 A. Gansäuer, I. Winkler, T. Klawonn, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **2008**, wird in Kürze eingereicht.
- 27 D. C. Billington, P. L. Pauson, *Organometallics* **1982**, *1*, 1560.
- 28 J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- 29 J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 505.
- 30 a) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320; b) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146; c) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; d) J. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- 31 a) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, *38*, 4759.
- 32 a) E.-I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340; b) E. Erdik, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2203.

- 33 a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467; b) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diedrich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2740.
- 34 a) H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413; b) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4740; c) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1944.
- 35 a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974; b) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108.
- 36 W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801.
- 37 D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, Wiley VCH, Weinheim **2001**, 161 und 302.
- 38 F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1989**, 20.
- 39 E. Leitterstorff, *Diplomarbeit*, Universität Bonn **2006**.
- 40 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford **2001**, 1055.
- 41 D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 110, 39.
- 42 H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129.
- 43 a) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- 44 A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- 45 A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- 46 W. A. Herrmann, C. A. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 162.
- 47 a) T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Letters* **2001**, 3, 3235; b) K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4210.
- 48 a) K. H. Dötz, H. C. Jahr, in G. Bertrand (Hrsg.), *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, Fontis Media / Marcel Dekker, Lausanne / New York **2002**, b) K. H. Dötz (Hrsg.), *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 13.
- 49 a) R. P. A. Sneed, *Organochromium Compounds*, Academic Press, New York **1975**, 122; b) U. Schubert in: K. H. Dötz, H. Fischer, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) **1983**, 73.
- 50 H. Fischer, F. R. Kreißl, in: K. H. Dötz, H. Fischer, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) **1983**, 69.
- 51 C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 780.
- 52 a) E. O. Fischer, E. Sedlmayer, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2947; b) J. A. Connor, E. M. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3368;
- 53 a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445; b) L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth. Coll. Vol. VIII* **1993**, 216.
- 54 D. F. Harvey, M. F. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2529.
- 55 J. Bao, W. D. Wulff, M. J. Fumo, E. B. Grant, D. P. Heller, M. C. Whitcomb, S. -M. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2166.



- 56 a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1032; M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839; b) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, 9, 2814.
- 57 a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; b) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85.
- 58 a) C. F. Bernasconi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 299; b) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, L. Garcia-Rio, *Organometallics* **1998**, 17, 4940.
- 59 E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618.
- 60 a) H. Werner, H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, 2, 181; b) H. Werner, H. Rascher, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1765; H. Fischer, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 657.
- 61 a) U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7141; b) E. O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 599; c) D. B. Grotjhan, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 6, 381; d) C. F. Bernasconi, C. Whitesell, R. A. Johnson, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4917.
- 62 E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3910.
- 63 a) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 150; b) C. T. Lam, C. F. Senoff, J. E. H. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 70, 273; c) C. F. Bernasconi, G. S. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12441.
- 64 a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833; b) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 656; c) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1358.
- 65 C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Regains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 121, 3039.
- 66 C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118, 309.
- 67 a) S. R. Amin, A. Sarkar, *Organometallics* **1995**, 14, 547; b) P. LePoul, F. Robin-LeGuen, M. C. Sénéchal-Tocquer, B. Caro, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 546, 447.
- 68 C. P. Casey, W. R. Brunsvold, M. D. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3059.
- 69 a) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391; b) E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Mazotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S. H. Chuang, J. -R. Hwu, *Organometallics* **2001**, 20, 485.
- 70 J. M. Concellón, P. L. Bernad, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7967.
- 71 a) C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8947; b) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1230; c) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C28.
- 72 a) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2985; b) T. S. Powers, Y. Shi, K. J. Wilson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6882; c) W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. J. Toole, Y. C. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 215; d) C. A. Merlic, F. Wu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 183; e) E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 669, 1; f) E. Janes, M. Nieger, P. Saarenketo, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2276.

- 73 a) W. D. Wulff, T. S. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2381; b) H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 557; c) K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 291; d) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, S. García-Granda, C. Alvarez Rua, *Synlett* **1997**, 1040; e) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, S. Barluenga, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9323; f) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, A. Martin, S. García-Granda, E. Martín, *Synlett* **1998**, 473; g) J. Barluenga, R. M. Canteli, J. Flórez, S. García-Granda, A. Gutiérrez Rodríguez, E. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2514; h) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1317.
- 74 a) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9015; b) Y. Shi, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5122; c) J. Barluenga, J. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martin, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236.
- 75 J. Barluenga, P. L. Bernad, J. M. Concellón, A. Piñera Nicolás, S. García-Granda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6870.
- 76 a) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, J. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419; b) J. Barluenga, J. Alfonso, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2555.
- 77 a) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; b) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966; c) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097; d) C. P. Casey, L. D. Albin, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2533; e) C. P. Casey, H. E. Tunistra, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2270; f) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7582; g) C. P. Casey, A. B. Schustermann, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2417; h) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754; i) C. P. Casey, A. B. Schustermann, *Organometallics* **1985**, *4*, 736; j) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116.
- 78 J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4273.
- 79 L. Yet, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2963.
- 80 K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672.
- 81 a) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 223; b) K. H. Dötz, S. Mittenzwey, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 39.
- 82 a) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 732; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278.
- 83 K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750.
- 84 a) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. D. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850; b) D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.
- 85 a) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5797; b) K. H. Dötz, M. Popall, *Chem Ber.* **1988**, *121*, 665; c) W. D. Wulff, P. -C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434; d) W. D. Wulff, Y. -C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2312.
- 86 A. Yamashita, A. Toy, T. A. Scahill, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3625.
- 87 A. Minatti, K. H. Dötz, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3745.

- 88 a) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355; b) C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, 1, 87; c) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 940; d) M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10551; e) J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1314.
- 89 a) R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 116, 4189; b) S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 39; c) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8288; d) R. L. Beddoes, J. D. King, P. Qualye, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3027; e) R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challener, *Synthesis* **1997**, 773; f) K. Kamimawa, *Synthesis* **2000**, 7, 938.
- 90 a) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4189; b) S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 192.
- 91 a) E. P. Kündig, Transition Metal Arene pi-Complexes in Organic Synthesis and Catalysts, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 7; b) C. Bolm, K. Muñoz, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 51; S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Comm.* **2002**, 2465.
- 92 a) F. Rose-Munch, E. Rose, *Modern Arene Chemistry* **2002**, 368; b) F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 6, 1269; c) F. Rose-Munch, E. Rose, *Curr. Org. Chem.* **1999**, 3, 445.
- 93 a) H. -G. Schmalz, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 640; b) M. Uemura, R. Miyoka, N. Nakayama, M. Shiro, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1238; c) C. Baldoli, P. DelButtero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagani, M. Torchio, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7943; d) E. P. Kündig, A. Quattropiani, M. Inange, A. Ripa, C. Dupré, A. F. Cunningham Jr., B. Bourdin, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 1, 97; e) E. P. Kündig, J. Leresche, L. Saudan, G. Bernardinelli, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7363; f) A. Quattropiani, G. Anderson, G. Bernadinelli, E. P. Kündig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4773; g) T. Volk, D. Bernicke, J. W. Bats, H. -G. Schmalz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1883; h) F. Dehmel, H. -G. Schmalz, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3579; i) A. Berger, J. P. Djukic, C. Michon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 215; j) E. P. Kündig, R. Cannas, M. Laxmisha, R. Liu, S. Tchertchian, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5642; k) A. Böttcher, H. -G. Schmalz, *Synlett* **2003**, 1595; l) H. -G. Schmalz in *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm, Hrsg., VCH-Wiley, Weinheim, **2004**; A review of the literature 1982-1994: M. F. Semmelhack, *Compr. Organomet. Chem. II* **1995**, 12, 1017.
- 94 R. B. Silverman, R. A. Olofson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 1313.
- 95 a) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 182, 489; b) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 175; c) K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5229; d) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga, S. García-Granda, A. A. Paneque-Quevido, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 843; e) Y. Shi, W. D. Wulff, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 2601.
- 96 C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1651.
- 97 E. O. Fischer, A. Frank, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3740.

- 98 M. Mancheno, M. A. Sierra, M. Gomez-Gallego, P. Ramírez,  
99 *Organometallics* **1999**, *18*, 3252.
- 100 K. H. Dötz, *Naturwissenschaften* **1975**, *62*, 365.
- 101 a) U. Schubert, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3882; b) E. O.  
Fischer, S. Walz, G. Kreis, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1651.
- 102 a) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet.  
Chem.* **1969**, *16*, P29; b) E. O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **1974**, *107*,  
3362.
- 103 a) M. A. Sierra, M. J. Mancheno, E. Sáez, J. C. del Amo, *J. Am. Chem.  
Soc.* **1998**, *120*, 6812; b) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M.  
Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851.
- 104 a) J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 329; b) J.  
Montgomery, G. M. Wieber, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*,  
6255.
- 105 a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98; b) R. R. Schrock in  
*Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1, c) P. S. Bratermann Hrsg.,  
Plenum Press, New York, **1986**, 221; d) J. J. Feldmann, R. R. Schrock,  
*Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 2.
- 106 A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W.  
Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361.
- 107 a) G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *44*, 580; b) W. S.  
Wadsworth Jr., *Org. React.* **1977**, *25*, 73; c) H. Pommerer, *Angew. Chem.*  
**1977**, *89*, 437; d) J. I. G. Cadogan, *Organophosphorous Reagents in  
Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1979**; e) E. Vedejs, M. J.  
Peterson, *Top. Stereochem.* **1994**, *21*; f) E. Vedejs, M. J. Peterson, *Adv.  
Carbanion Chem.* **1996**, *2*, 1; g) B. A. Kulkarni, S. Chattopadhyay, A.  
Chattopadhyay, V. R. Mamdapur, *Molecules* **1997**, *2*, 3; h) K. C. Nicolaou,  
M. W. Härter, J. L. Gunzer, A. Nadin, *Liebigs. Ann. / Recueil* **1997**, 1283; i)  
Q. Wang, M. El Khoury, M. Schlosser, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 420; j) S.  
Kojima, M. Sugimo, S. Matsukawa, M. Nakamoto, K. -Y. Akiba, *J. Am.  
Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7674.
- 108 a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**,  
*100*, 3611; b) H. U. Reissig, *Nachr. Tech. Lab.* **1986**, *34*, 562.
- 109 a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 556; b) W. A. Herrmann,  
*Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486; c) W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J.  
D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978; d)  
M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic  
Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley Verlag, New York, **1998**; e) G.  
Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183.
- 109 a) J. R. Moss, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*  
**1973**, 975; b) J. R. Tindler, R. R. Kohl, R. S. Bly, M. M. Hossain, *J.  
Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 143; c) H. Kandler, W. Bidell, M. Jänicke,  
M. Knickermeier, D. Veghini, H. Berke, *Organometallics* **1998**, *17*, 960.

- <sup>110</sup> a) H. Brunner, N. Nishiyama, K. Itoh in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima (Hrsg.), VCH, New York, 1993, Kap. 6; b) M. P. Doyle in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima (Hrsg.), VCH, New York, 1993, Kap. 5; c) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S. -B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223; d) S. -B. Park, H. Nishiyama, Y. Itoh, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1315; e) M. C. Pirrung, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8991; f) H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247; g) S. M. Sheehan, A. Padwa, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 949.
- <sup>111</sup> a) T. Ye, M. A. McKerver, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091; b) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911; c) M. A. Calter, *Curr. Org. Chem.* **1997**, *1*, 37; d) M. P. Doyle, M. A. McKerver, *Chem. Comm.* **1997**, 983; e) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2922.
- <sup>112</sup> a) W. C. Tsang, J. A. Jernelius, G. A. Cortez, G. S. Weatherhead, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2591.
- <sup>113</sup> Y. D. Wu, Z. H. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8043.
- <sup>114</sup> a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845.
- <sup>115</sup> A. Gansäuer, D. Franke, T. Lauterbach, M. Nieger M, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(33), 1162.
- <sup>116</sup> H. Sinn, W. Kaminsky, H. -J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
- <sup>117</sup> Y. Qian, J. Huang, M. D. Bala, B. Lian, H. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633.
- <sup>118</sup> Q. Wu, Y. Lu, Z. Lu, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 483.
- <sup>119</sup> A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2321.
- <sup>120</sup> S. Nakamura, M. Uchiyama, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13116.
- <sup>121</sup> H. Watabe, J. Terao, N. Kambe, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1733.
- <sup>122</sup> a) W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561; b) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4525; c) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, M. S. Beattie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6408.
- <sup>123</sup> K. H. Dötz, E. Gomes da Silva, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8291.
- <sup>124</sup> a) A. Gansäuer, M. Pierobon, H. Bluhm, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 107; b) A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Commun.* **1998**, 2143; c) A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849.)
- <sup>125</sup> A. Gansäuer, M. Pierobon, H. Bluhm, *Synthesis* **2001**, *16*, 2500.
- <sup>126</sup> a) A. Gansäuer, T. Lauterbach, H. Bluhm, Mathias Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3112; b) A. Gansäuer, H. Bluhm; T. Lauterbach, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 785.

- 127 a) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1237; b) D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1154; c) J. -M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and perspectives*, VCH, Weinheim **1995**; d) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, 371, 591; e) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; f) J. -H. Furhop, *Membranes and Molecular Assemblies: the Synkinetic Approach*, RSC Monographs in Supramolecular Chemistry (Ed.: J. F. Stoddart), **1994**.
- 128 a) M. George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 489; b) A. L. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1201; c) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133; d) K. Yoza, N. Amanokura, Y. Ono, T. Akao, H. Sinomori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2722; e) R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2689; f) T. Kato, G. Kondo, K. Hanabusa, *Chem. Lett.* **1998**, 193; g) J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. de Shryver, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1238; h) J. – E. S. Sohna, F. Fages, *Chem. Commun.* **1997**, 327; i) F. Placin, M. Colomes, J. -P. Desvergne, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2665.
- 129 D. Jordon Lloyd, *Colloid Chemistry*, J. Alexander (Hrsg.), The Chemical Catalog Co., New York **1926**, Vol. 1, 767.
- 130 P. Flory, *J. Disc. Faraday Soc.* **1974**, 57, 5.
- 131 a) M. Žinić, F. Vögtle, F. Fages, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256, 39; b) K. J. C. van Bommel, C. van der Pol, I. Muizebelt, A. Friggeri, A. Heeres, A. Meetsma, B. L. Feringa, J. van Esch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1663; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1695. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 1663.
- 132 T. Brotin, R. Untermöhlen, F. Fages, H. Bouas-Laurent, J. –P. Desvergne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 416.
- 133 a) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Langmuir* **2000**, 16, 35; b) G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer, F. Vögtle, K. Heuze, J. L. Pozzo, M. Vallier, F. Fages, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3266.
- 134 R. J. Twieg, T. P. Russel, R. Siemens, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **1985**, 18, 1361.
- 135 D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2907.
- 136 L. Lu, R. G. Weiss, *Chem. Commun.* **1996**, 2029.
- 137 D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 406.
- 138 E. Virtanen, E. Kolehmainen, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3385.
- 139 a) V. Nair, J. Prabhakaran, *Synth. Commun.* **1996**, 26, 697; b) V. Nair, J. Prabhakaran, G. K. Eigendorf, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 3095; c) B. S. Rasmussen, U. Elezcano, T. Skrydstrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1723.
- 140 A. K. Bandyopadhyaya, N. M. Sangeetha, U. Maitra, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8239.
- 141 a) S. H. Chen, J. C. Mastrangelo, H. Shi, A. Bashir-Haschemi, J. Li, N. Gelber, *Macromolecules* **1995**, 28, 7775; b) P. Wallimann, T. Marti, A. Fürer, F. Diederich, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1567; c) H. A. Klok, J. J. Hwang, S. N. Iyver, S. I. Stubbs, *Macromolecules* **2002**, 35, 746; d) R. G. Weiss, *Tetrahedron* **1988**, 44, 3413.

- 142 a) F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, 9, 421; P. M. Knoll, H.  
Kelker, *Otto Lehmann, Erforscher der flüssigen Kristalle*,  
Ettlingen/Frankfurt **1988**.
- 143 M. Žinić, F. Vögtle, F. Fages, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256, 39.
- 144 O. Martin-Borret, R. Ramasseul, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 7-8,  
II-401.
- 145 P. Terech, R. Ramasseul, F. Violino, *J. Phys. France* **1985**, 46, 895; P.  
Terech, R. Ramasseul, F. Violino, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 91, 280;  
P. Terech, C. Berthet, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4269.
- 146 V. J. Bujanowski, . E: Katsoulis, M. J. Ziernelis, *J. Mater. Chem.* **1994**, 8,  
1181.
- 147 L. Lu, R. G. Weiss, *Langmuir* **1995**, 11, 3630.
- 148 a) Y. Lin, R. G. Weiss, *Macromolecules* **1987**, 20, 414; b) Y. Lin, B.  
Kachar, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5542.
- 149 L. Lu, M. Cocker, R. E. Bachmann, R. G. Weiss, *Langmuir* **2000**, 16, 20.
- 150 a) P. Terech, I. Furman, R. G. Weiss, *Langmuir* **1993**, 9, 2084; b) R.  
Mukamala, R. G. Weiss, *Langmuir* **1996**, 12, 1474; c) E. Otsuni, P.  
Kamaras, R. G. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1324.
- 151 P. Terech, E. Otsuni, R. G. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3759.
- 152 C. Geiger, M. Stanescu, L. Chen, D. G. Whitten, *Langmuir* **1999**, 15, 2241.
- 153 a) D. C. Duncan, D. G. Whitten, *Langmuir* **2000**, 16, 6445; b) R. Wang, C.  
Geiger, L. Chen, B. Swanson, D. G: Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,  
122, 2399.
- 154 a) K. Murata, M. Aoki, T. Nishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem.*  
*Commun.* **1991**, 1715; b) K. Murata, M. Aoki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1992**,  
21, 739; c) K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T.  
Komori, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116,  
6664.
- 155 H. Kawabata, K. Murata, T. Harada, S. Shinkai, *Langmuir* **1995**, 11, 623.
- 156 K. Murata, M. Aoki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1992**, 21, 739.
- 157 a) T. Ishi-i, J. H. Jung, S. Shinkai, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2238; b) T.  
Ishi-i, R. Iguchi, E. Snip, M. Ikeda, S. Shinkai, *Langmuir* **2001**, 17, 5825.
- 158 K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, *Langmuir* **2002**, 18, 4544.
- 159 S. Kawano, N. Fujita, K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2003**,  
32, 12.
- 160 a) E. Snip, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2153;  
b) E. Snip, K. Koumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8863; c) M.  
Numata, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 308.
- 161 P. Xue, R. Lu, Y. Huang, M. Jin, C. Tan, C. Bao, Z. Whang, Y. Zhao,  
*Langmuir* **2004**, 20, 6470.
- 162 K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1229.
- 163 S. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8592.
- 164 K. Inoue, Y. Ono, Y. Kanekiyo, T. Ishi-I, K. Yoshihara, S. Shinkai, *J. Org.*  
*Chem.* **1999**, 64, 2933.
- 165 J. Nagasawa, M. Kudo, S. Hayashi, N. Tamaoki, *Langmuir* **2004**, 20,  
7907; N. Tamaoki, S. Shimada, Y. Okada, A. Belaissaoui, G. Kruk, K.  
Yase, H. Matsuda, *Langmuir* **2000**, 16, 7545.
- 166 A. D'Aléo, J.-L. Pozzo, F. Fages, M. Schmutz, G. Mieden-Gundert, F.  
Vögtle, V. Caplar, M. Zinic, *Chem. Commun.* **2004**, 190.

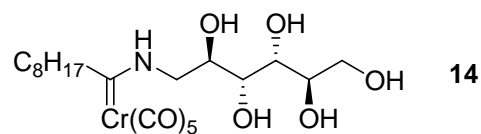
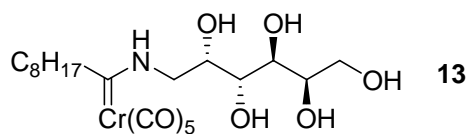
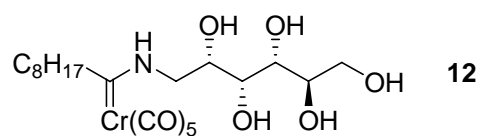
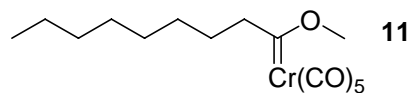
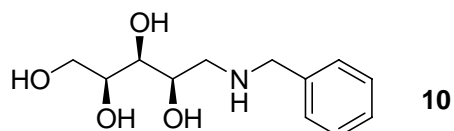
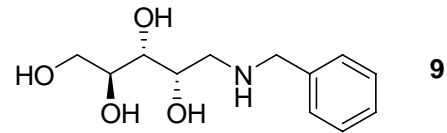
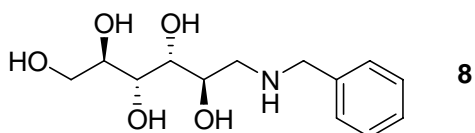
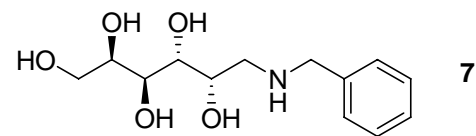
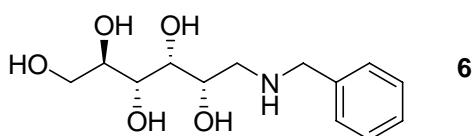
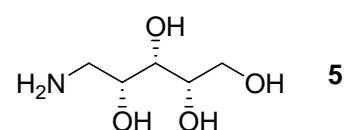
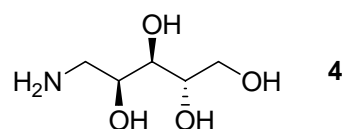
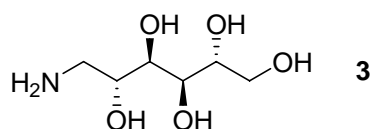
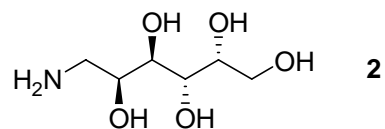
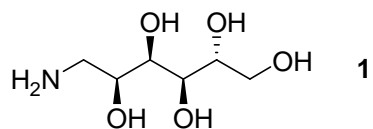
- 167 V. Čaplar, M. Žinić, J. L. Pozzo, F. Fages, G. Mieden-Gundert, F. Vögtle,  
168 *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4048.
- 168 S. A. Ahmed, X. Sallenave, F. Fages, G. Mieden-Gundert, W. M. Müller, U.  
169 Müller, F. Vögtle, J. L. Pozzo, *Langmuir* **2002**, *18*, 7096.
- 169 a) K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1949; b) T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 606.
- 170 K. Inoue, Y. Ono, Y. Kaekiyo, K. Hanabusa, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**,  
429.
- 171 K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1997**, 191.
- 172 M. Shirakawa, S. Kawano, N. Fujita, K. Sada, S. Shinkai, *J. Org. Chem.*  
**2003**, *68*, 5037.
- 173 M. Shirakawa, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9902.
- 174 a) K. Hanabusa, H. Nakayama, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **2000**,  
1070; b) M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem.*  
*Commun.* **2002**, 884; c) J. -H. Furhop, D. Spiroski, C. Boettcher, *J. Am.*  
*Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1600.
- 175 K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1993**, 390.
- 176 a) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.* **1999**,  
*11*, 649; b) S. Kobayashi, K. Hanabusa, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai,  
*Chem. Lett.* **1999**, 1077.
- 177 A. Heeres, C. van der Pol, M. Stuart, A. Friggeri, B. L. Feringa, J. van  
Esch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14252.
- 178 J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *38*,  
281.
- 179 a) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12675; b) J. van Esch, F. Schoonbeek, M. de Loos, H. Kooilman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 937.
- 180 a) K. Yoza, Y. Ono, K. Yoshihara, T. Akao, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 907; b) K. Yoza, N. Amanokura, Y. Ono, T. Akao, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2722; c) O. Gronwald, K. Sakurai, R. Luboradzki, T. Kimura, S. Shinkai, *Carbohydr. Res.* **2001**, 331, 307; d) N. Amanoura, Y. Kanekiyo, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1999**, 1995.
- 181 a) J. -H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565; b) R. J. H. Hafkamp, M. Feiters, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 986; c) J. -H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2861; d) J. Köning, C. Boettcher, H. Winkler, E. Zeitler, Y. Talman, J. -H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 693.
- 182 R. J. H. Hafkamp, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*,  
412.
- 183 U. Beginn, S. Keinath, M. Möller, *Liquid Cryst.* **1997**, *1*, 35.
- 184 K. Köhler, G. Förster, A. Hauser, B. Dobner, U. F. Heiser, Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, H. Stettin, A. Blume, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *43*, 245; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 247.
- 185 J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2684.
- 186 F. Fages, *Angew. Chem.* **2001**, *118*, 1710.

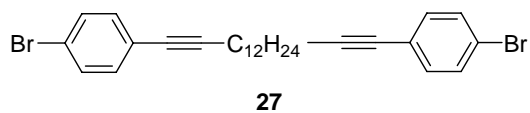
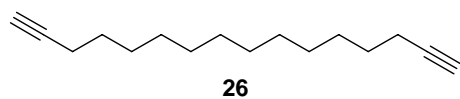
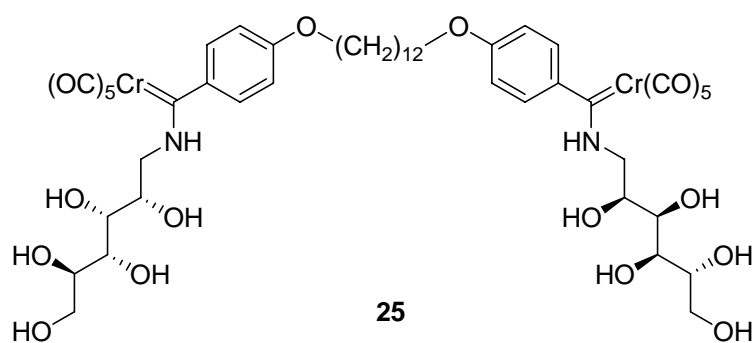
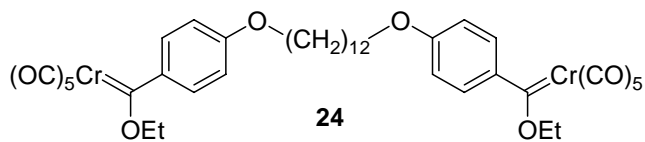
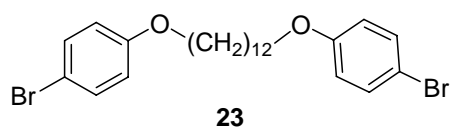
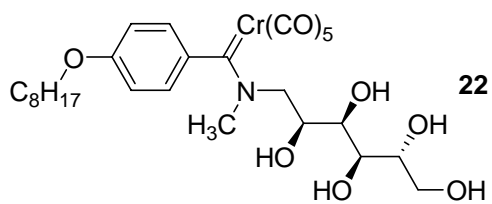
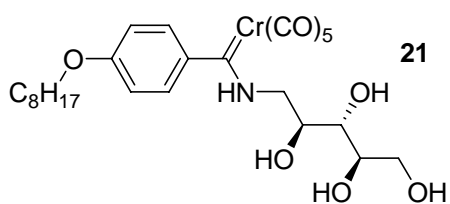
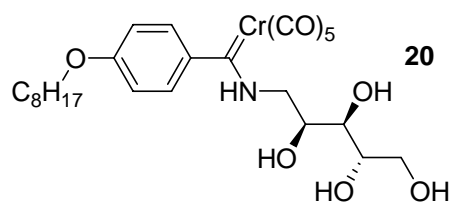
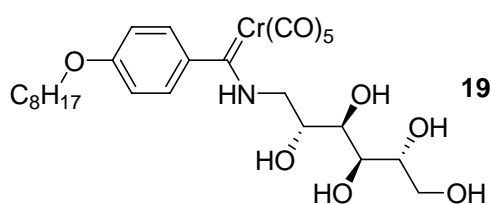
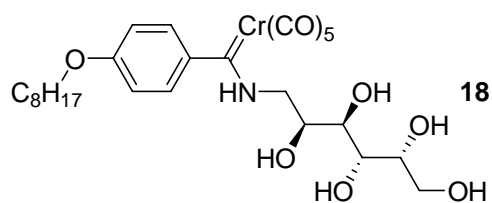
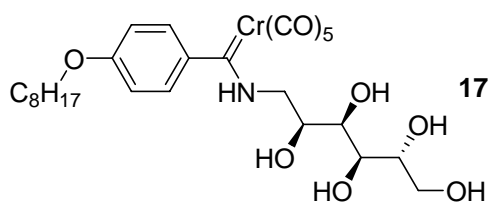
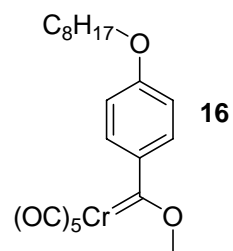
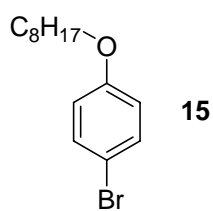


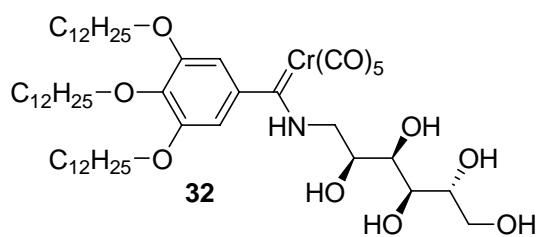
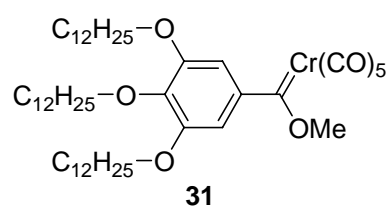
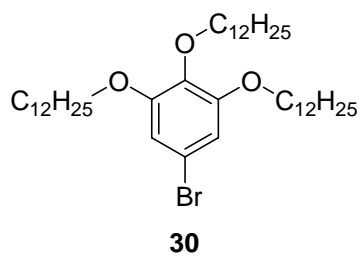
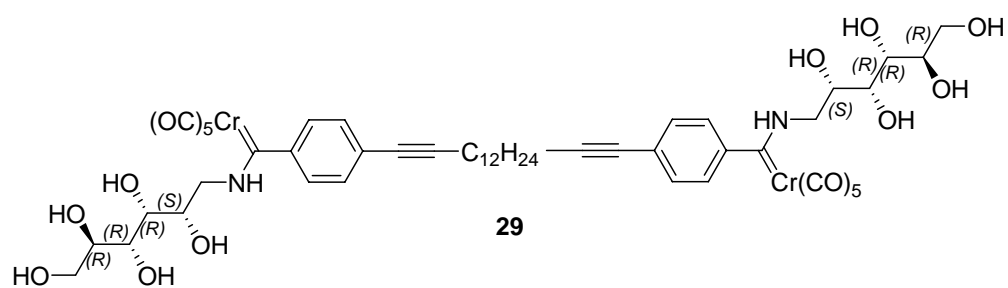
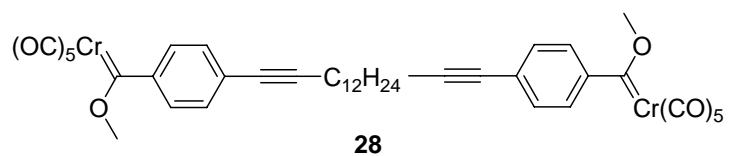
- 187 D. Lopez, J. -M. Guenet, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1076.  
188 M. Kimura, T. Muto, H. Takimoto, K. Wada, K. Ohta, K. Hanabusa, H.  
Shirai, N. Kobayashi, *Langmuir* **2000**, *16*, 2078.  
189 P. Terech, C. Chachaty, J. Gaillard, A. M. Godquin-Giroud, *J. Phys.*  
*France* **1987**, *48*, 663.  
190 M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.*  
**2005**, 4149.  
191 O. Roubeau, A. Colin, V. Schmitt, R. Clérac, *Angew. Chem.* **2004**, *116*,  
3345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3283.  
192 K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto, N. Kimizuka, *J. Am. Chem.*  
*Soc.* **2004**, *126*, 2016.  
193 J. F. Miavet, B. Escuder, *Chem. Commun.* **2005**, 5796.  
194 G. Bühler, *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**.  
195 E. Leitterstorff, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2006**.  
196 a) J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree,  
*Organometallics* **2002**, *21*, 700; b) J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree,  
*Chem. Commun.* **2001**, 201.  
197 Thorsten Klawonn, *Diplomarbeit*, Universität Bonn **2003**.  
198 L. Marquenne, E. Roux, *Compt. rend.* **1901**, *132*, 980.  
199 C. Neuberg, F. Marx, *Biochem. Z.* **1907**, *3*, 539.  
200 a) A. R. Ling, D. R. Nanji, *J. Chem. Soc.* **1922**, 1682; b) W. Wayne, H.  
Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3314.  
201 F. Kagan, M. A. Rebenstorf, R. V. Heinzelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**,  
*79*, 3541.  
202 W. H. Hartung, R. Simonoff, *Org. React.* **1953**, *VII*, 263.  
203 a) V. du Vigneaud, O. K. Behrens, *J. Biol. Chem.* **1937**, *117*, 27; b) G.  
Pandey, K. S. Raney, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4157; c) V. H. Rawal, R.  
J. Jones, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 19; d) J. V. B. Kanth, C. K.  
Reddy, M. Periasamy, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 313; e) X. Gao, R. A.  
Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1275; f) T. Monkovic, H. Wong, C.  
Bachand, *Synthesis* **1985**, 770; g) K. Maruyama, T. Kusukawa, Y. Higuchi,  
A. Nishinaga, *Chem. Lett.* **1991**, 1093; h) J. Yamaguchi, T. Takeda, *Chem.*  
*Lett.* **1992**, 1933; h) A. Goti, M. Romani, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6567.  
204 E. Negishi, D. R. Swanson, C. J. Rousset, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5406.  
205 F. Klanberg, H. W. Kohlschutter, *Chem. Ber.* **1991**, *94*, 785.  
206 Florian Garlichs-Zschoche, *Dissertation*, Universität Bonn, **2007**.  
207 A. Takahashi, M. Sakai, T. Kato, *Polym. J.* 1980, **12**, 335.  
208 K. Sakurai, Y. Ono, J. H. Jung, S. Okamoto, S. Sakurai, S. Shinkai, *J.*  
*Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 108.  
209 a) J. C. Medina, I. Gay, Z. Chen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am.*  
*Chem. Soc.* **1991**, *113*, 365; b) J. Liu, P. He, J. Yan, X. Fang, J. Peng, K.  
Liu, Y. Fang, *Adv. Mater.* **2008**, 9999, 1.  
210 D. Hüerländer, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*  
**2002**, 1513.  
211 A. Gansäuer, I. Winkler, D. Worgull, T. Lauterbach, D. Franke, A. Selig, L.  
Wagner, A. Prokop, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4160.  
212 A. Gansäuer, B. Rinker, A. Barchuk, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, *23*,  
1168.

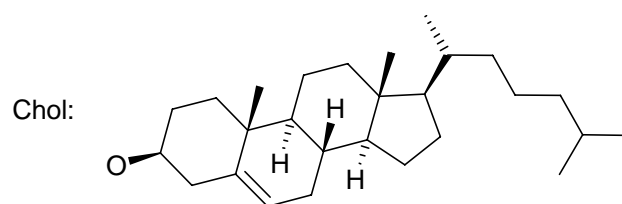
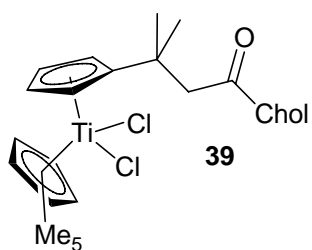
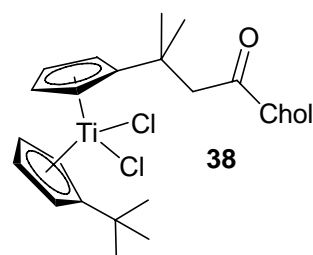
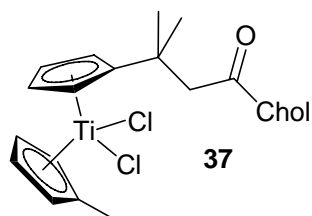
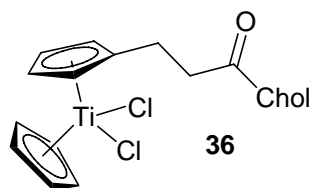
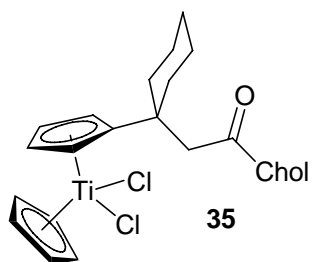
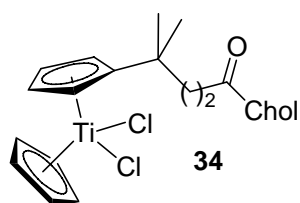
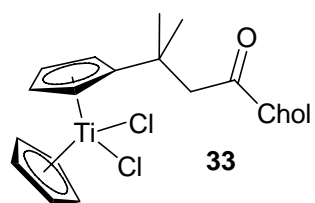
- 213 a) K. Daasbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2095; b) A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, K. Daasbjerg, H. Svith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1359; c) A. Gansäuer, T. Lauterbach, D. Geich-Gimbel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4983; d) J. Friedrich, M. Dolg, A. Gansäuer, D. Geich-Gimbel, T. Lauterbach *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7071.
- 214 M. Crego-Calama and D. N. Reinhoudt (Hrsg.), *Supramolecular Chirality*, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265.
- 215 P. W. Dyer, S. Handa, T. B. Reeve, S. Suhard, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4753.
- 216 a) W. Odenkirk, B. Bosnich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1181; b) T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5464; c) J. Langmaier, Z. Samec, V. Varga, M. Horáček, K. Mach, *J. Oranomet. Chem.* **1999**, 348.
- 217 Watabe H., Terao J., Kambe N., *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1733.
- 218 Hanawa H., Uraguchi D., Konishi S., Hashimoto T., Keiji Maruoka K., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4405.
- 219 A. Fürstner, D. Voigtländer, *Synthesis* **2000**, 959-969.
- 220 A. Gansäuer, H. Bluhm, B. Rinker, S. Narayan, M. Schick, T. Lauterbach, M. Pierobon, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 531.
- 221 Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 18. Auflage, Berlin **1990**.
- 222 J. M. Earle, R. A. Fairhurst, R. G. Giles, H. Heaney, *Synlett* **1991**, *10*, 728.
- 223 Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Aminolysereaktionen entstehen *E/Z*-Isomerengemische, welche sich mit vorhandenen chromatographischen Methoden präparativ nicht trennen ließen (**II.1.3**, **II.1.3.2.1**, **III.3**, **III.5**, **III.6**, **III.7**). In NMR Untersuchungen zeigen die Signale, in der Nähe der partiellen Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung Verdoppelung Ihrer Resonanzen. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt in <sup>13</sup>C-Spektren. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale zum jeweiligen Isomer ist nicht möglich.

## VI.2 Liste der nummerierten Verbindungen



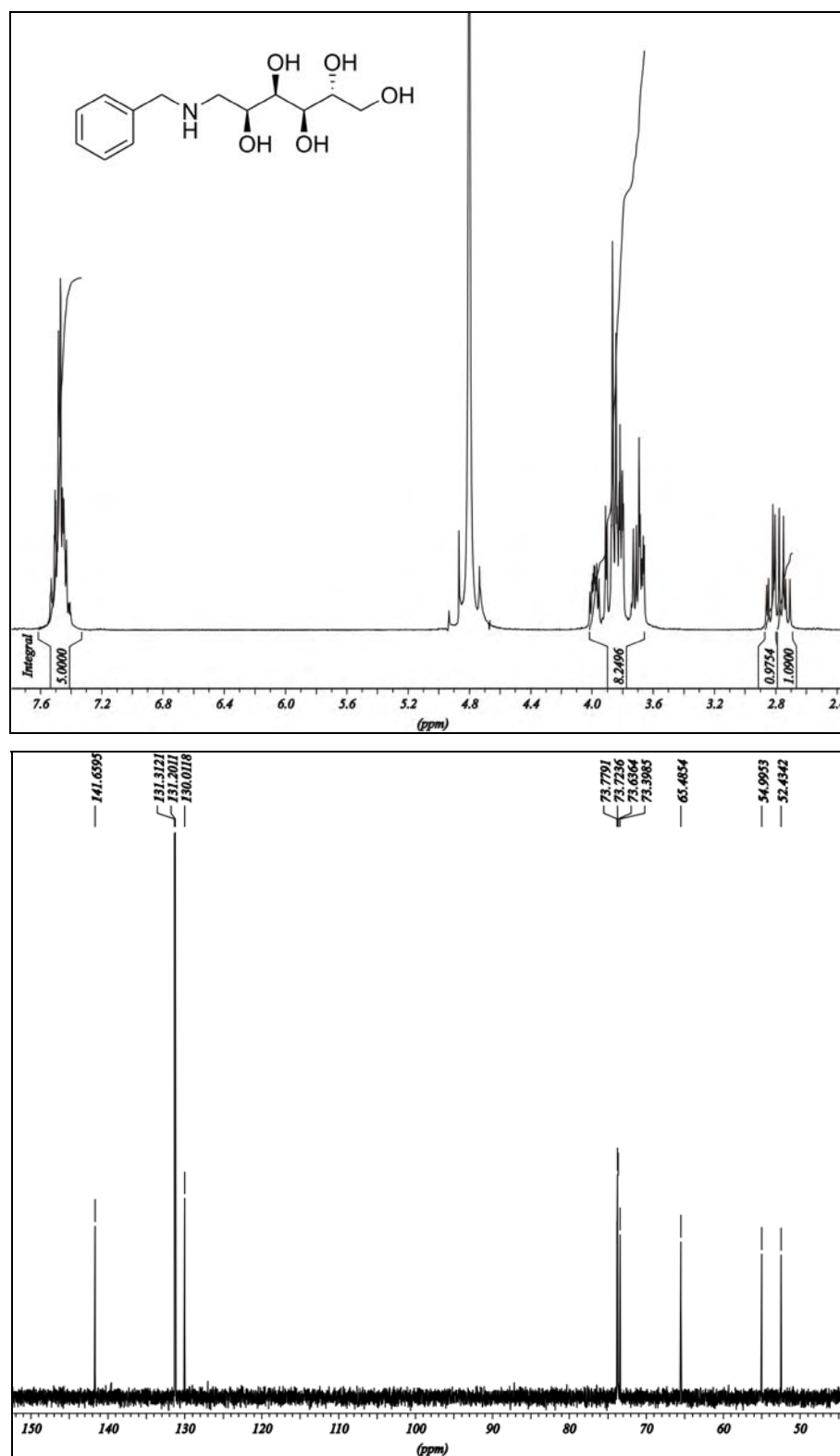


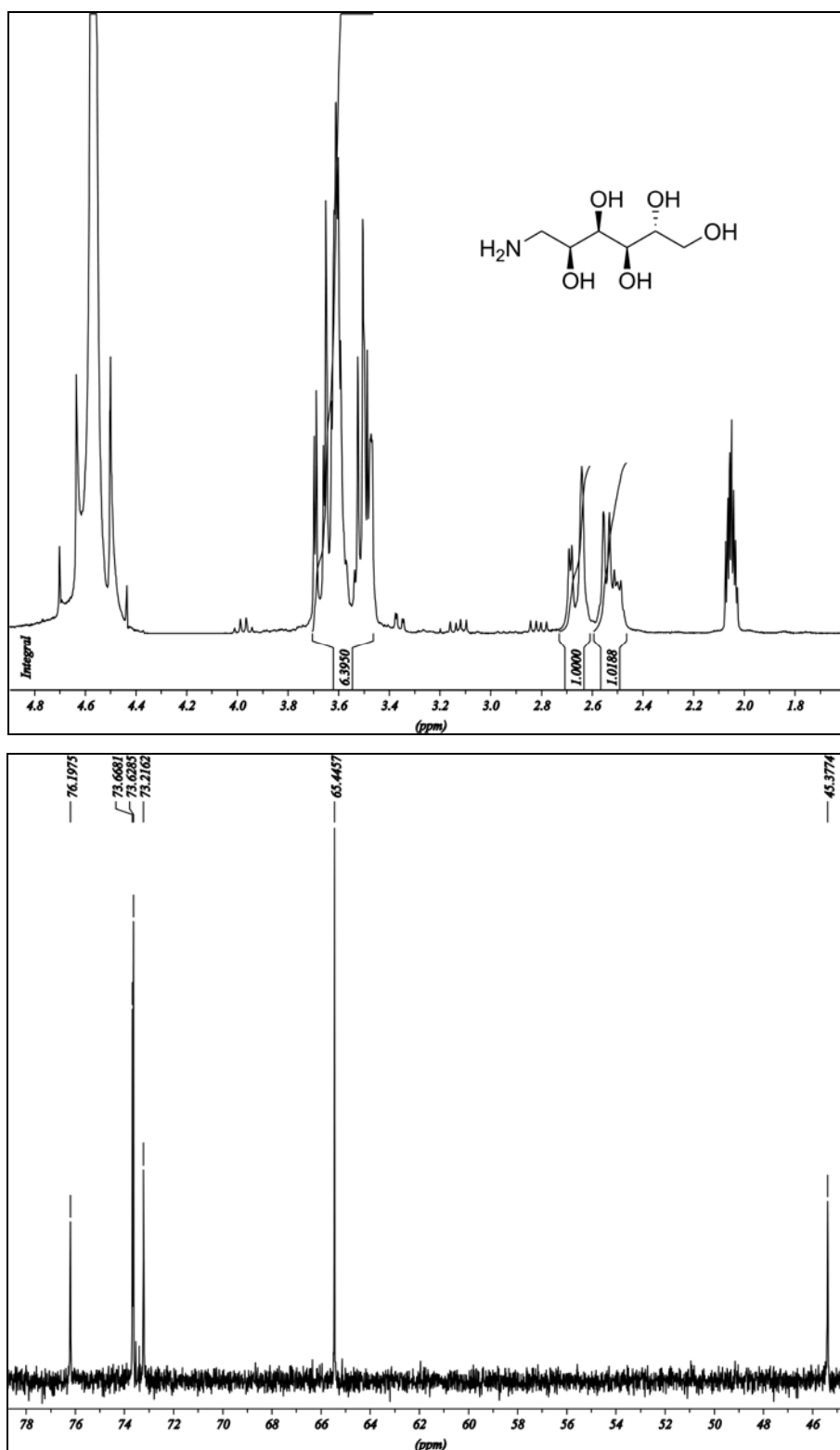




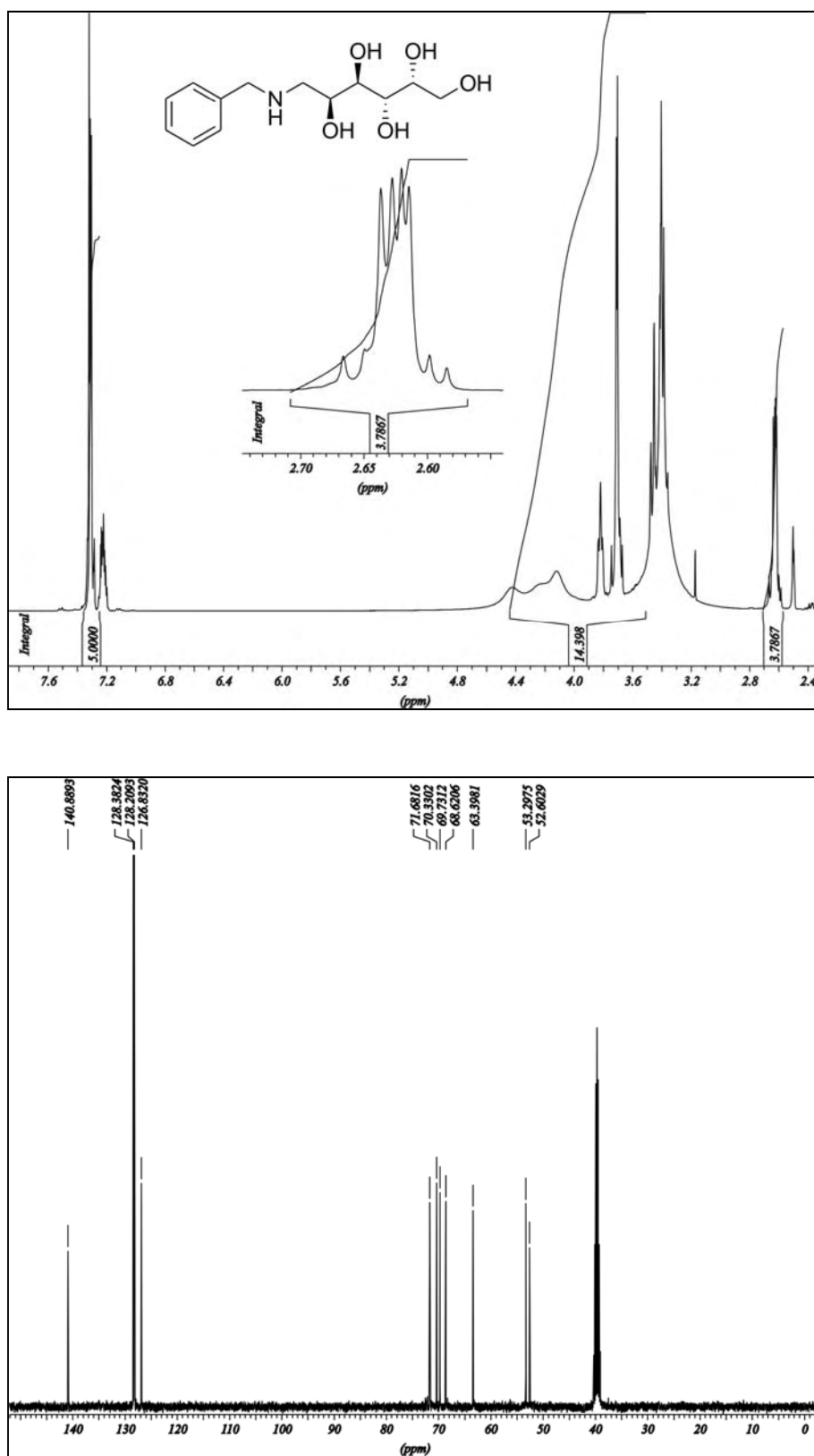
## VI.3 Ausgewählte NMR Spektren

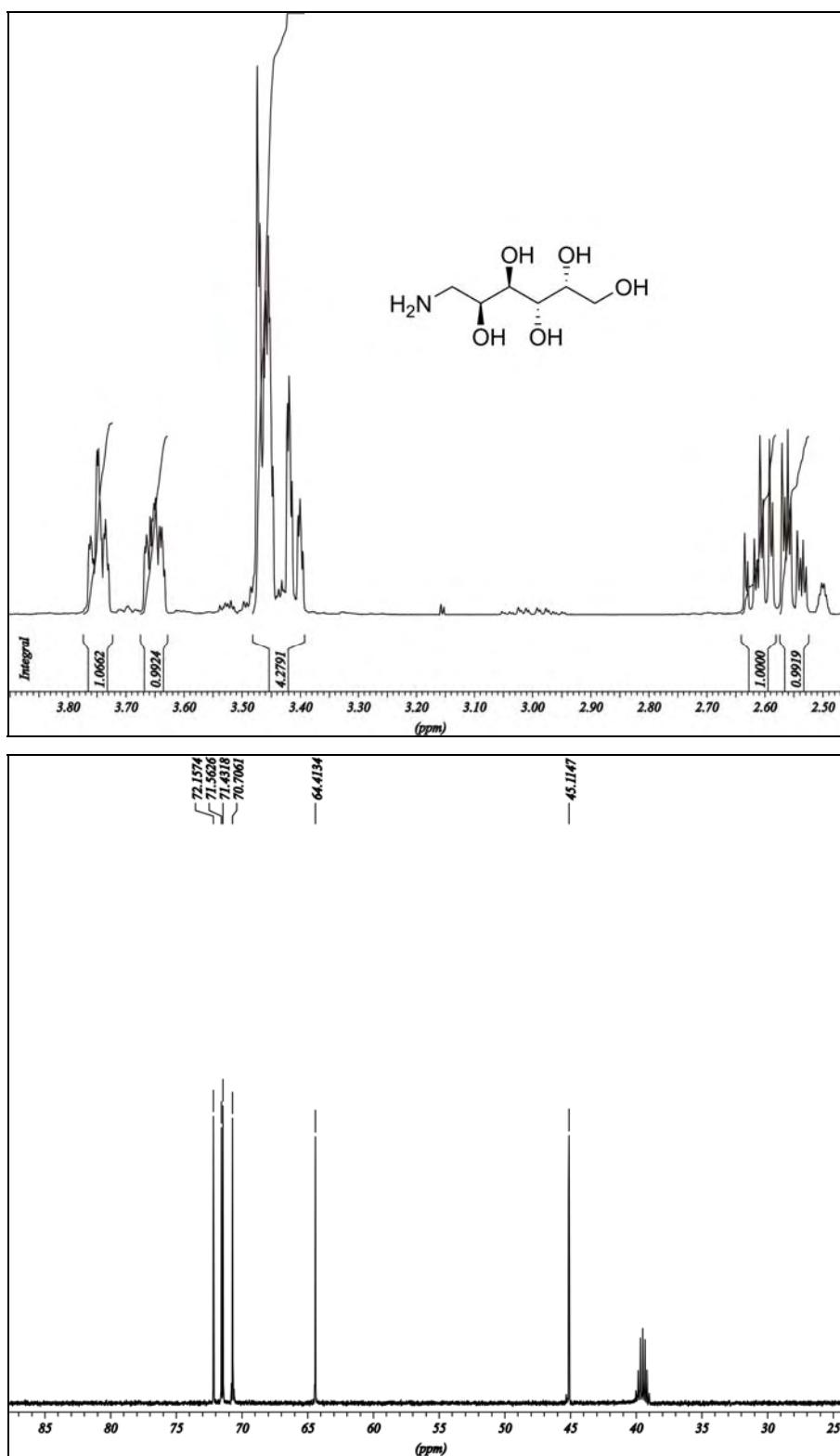
### VI.3.1 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6**

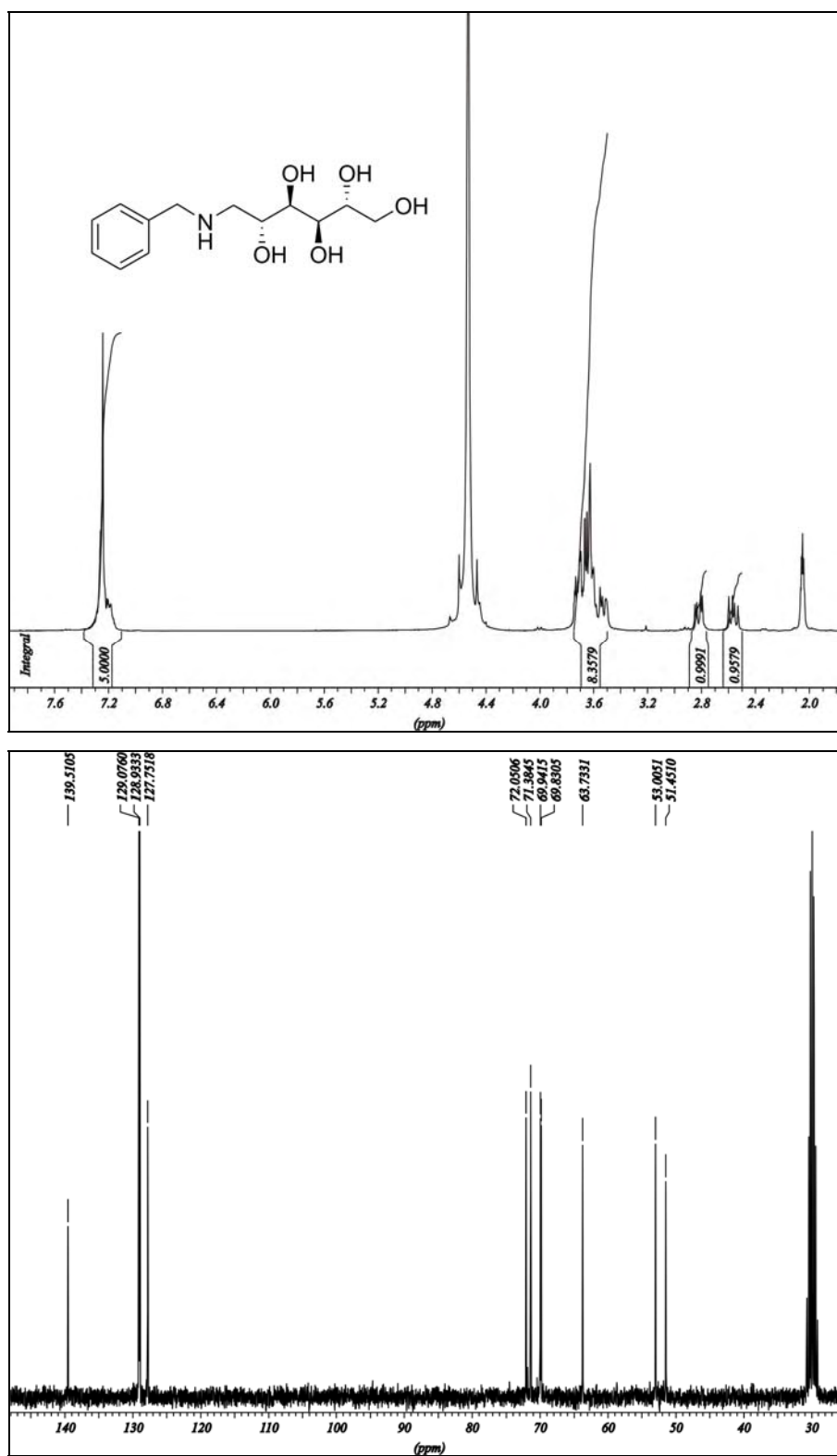


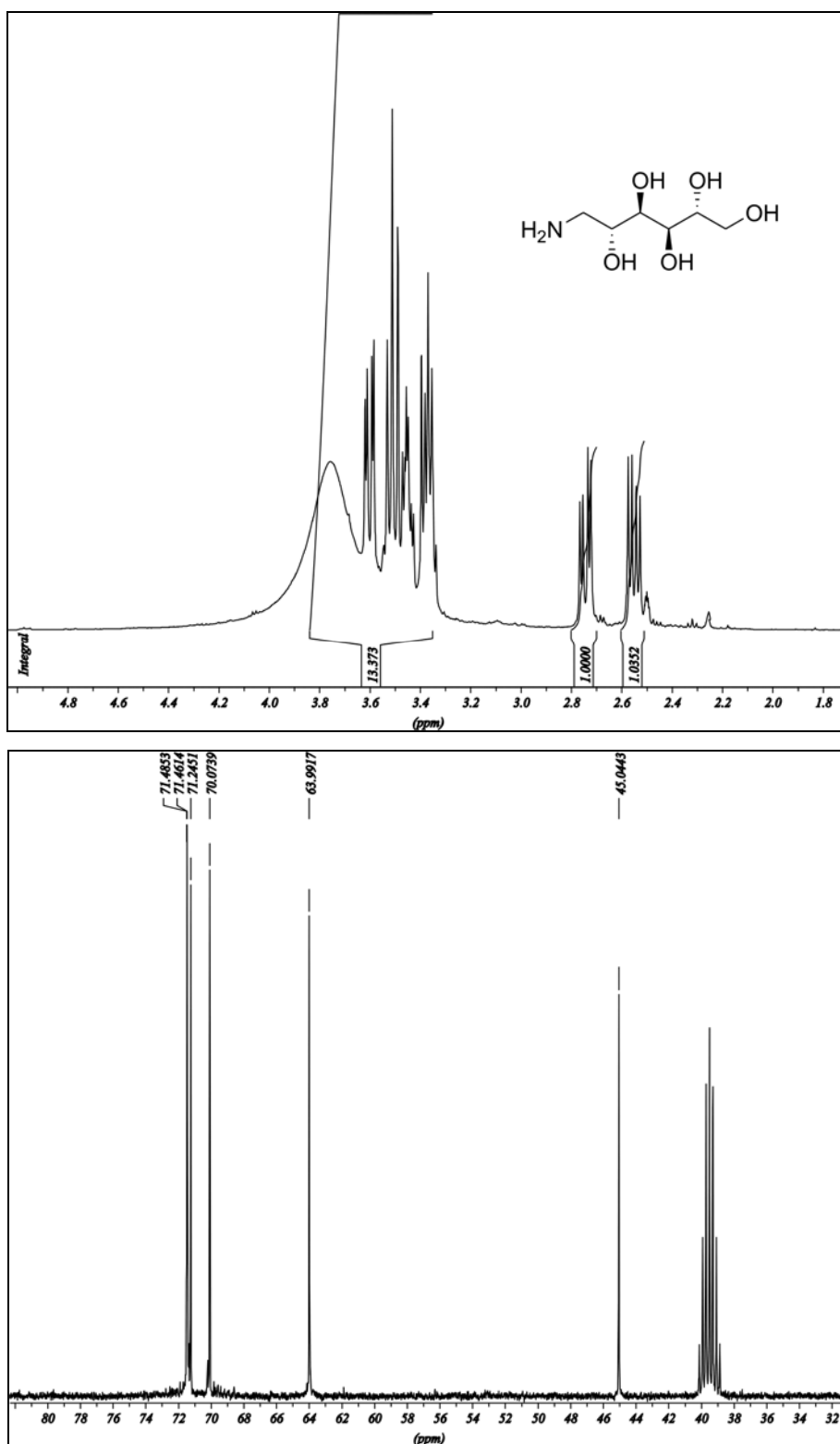
VI.3.2  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1**

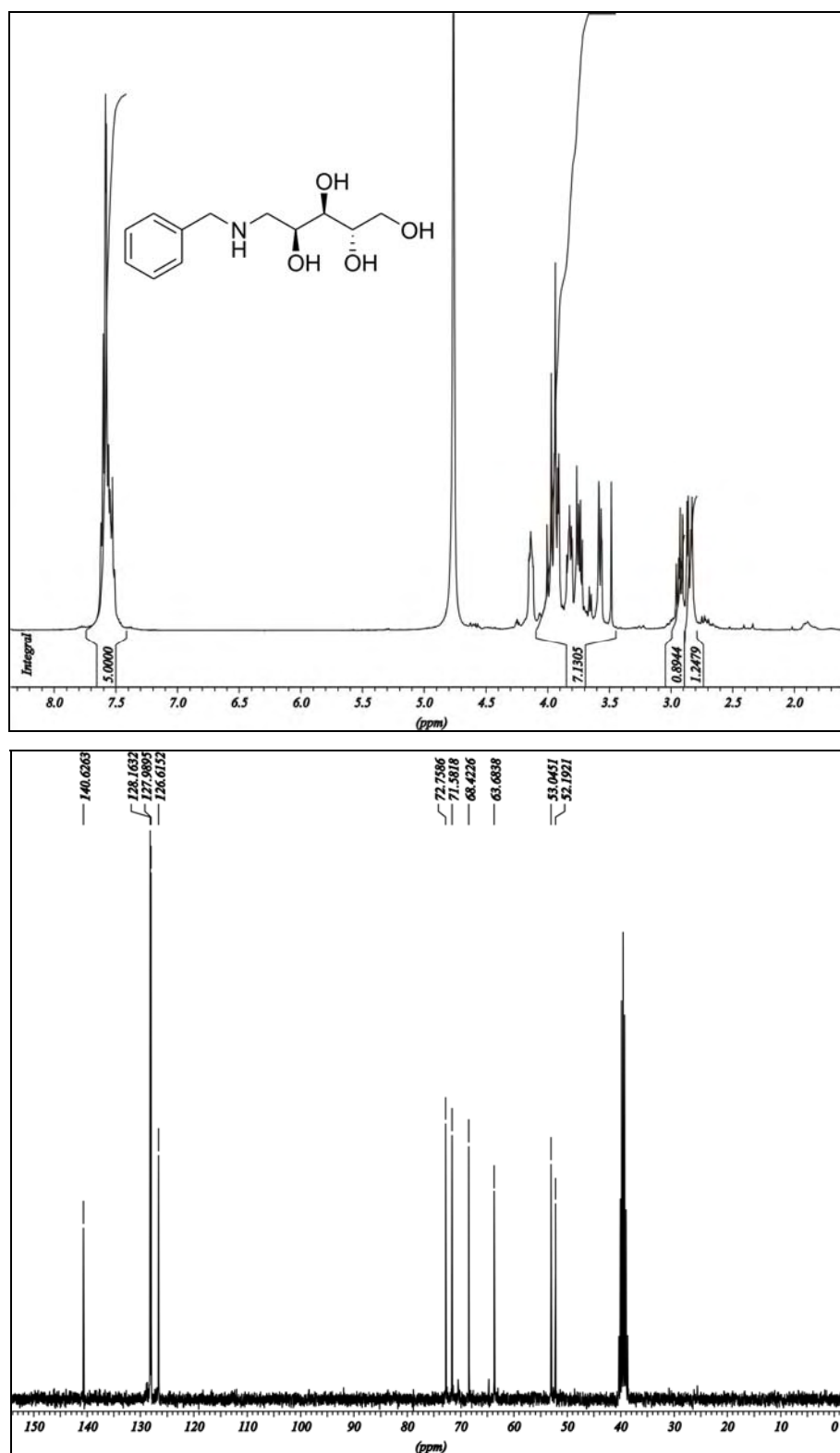


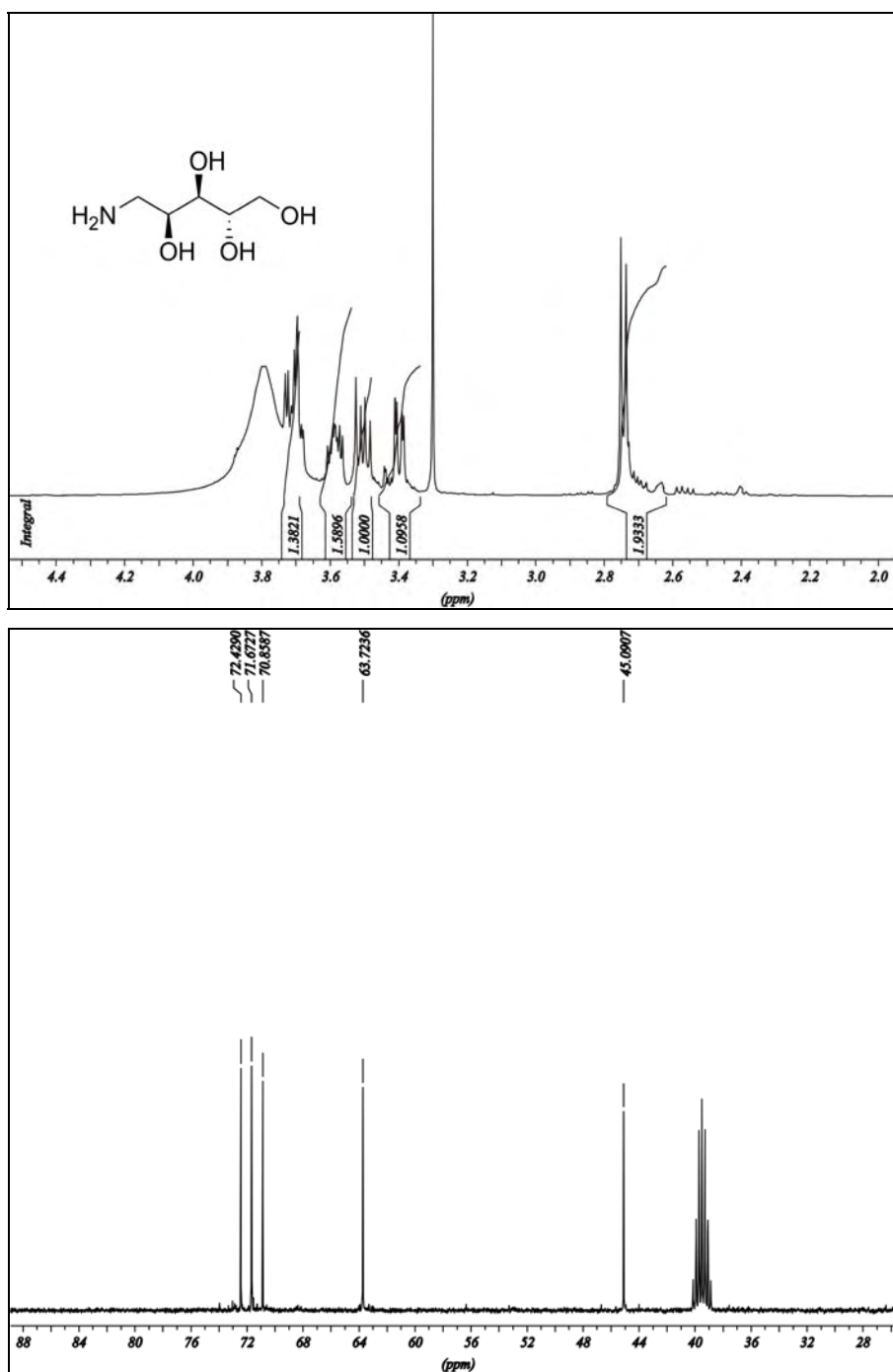
VI.3.3  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7**

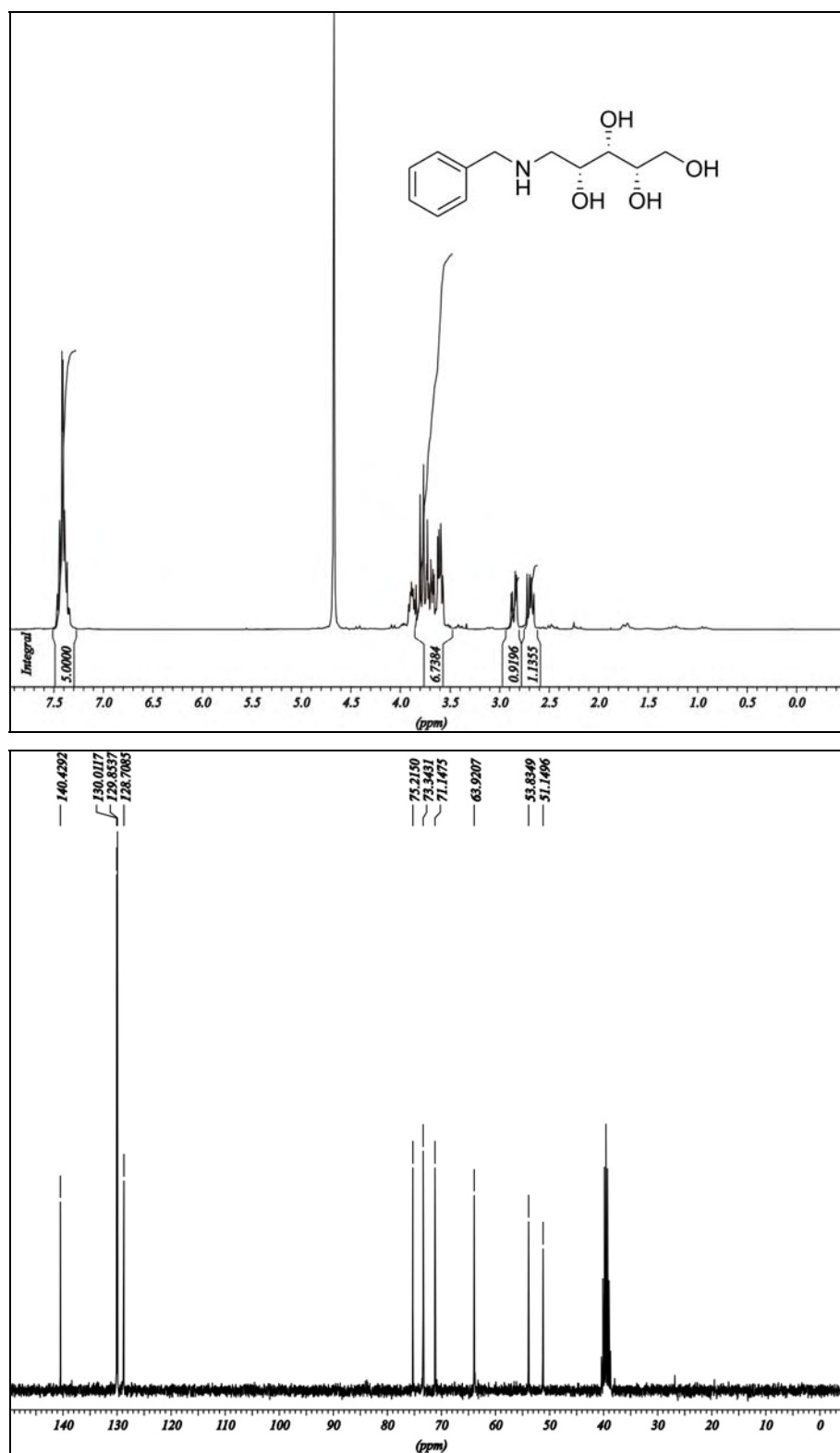
VI.3.4  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2**

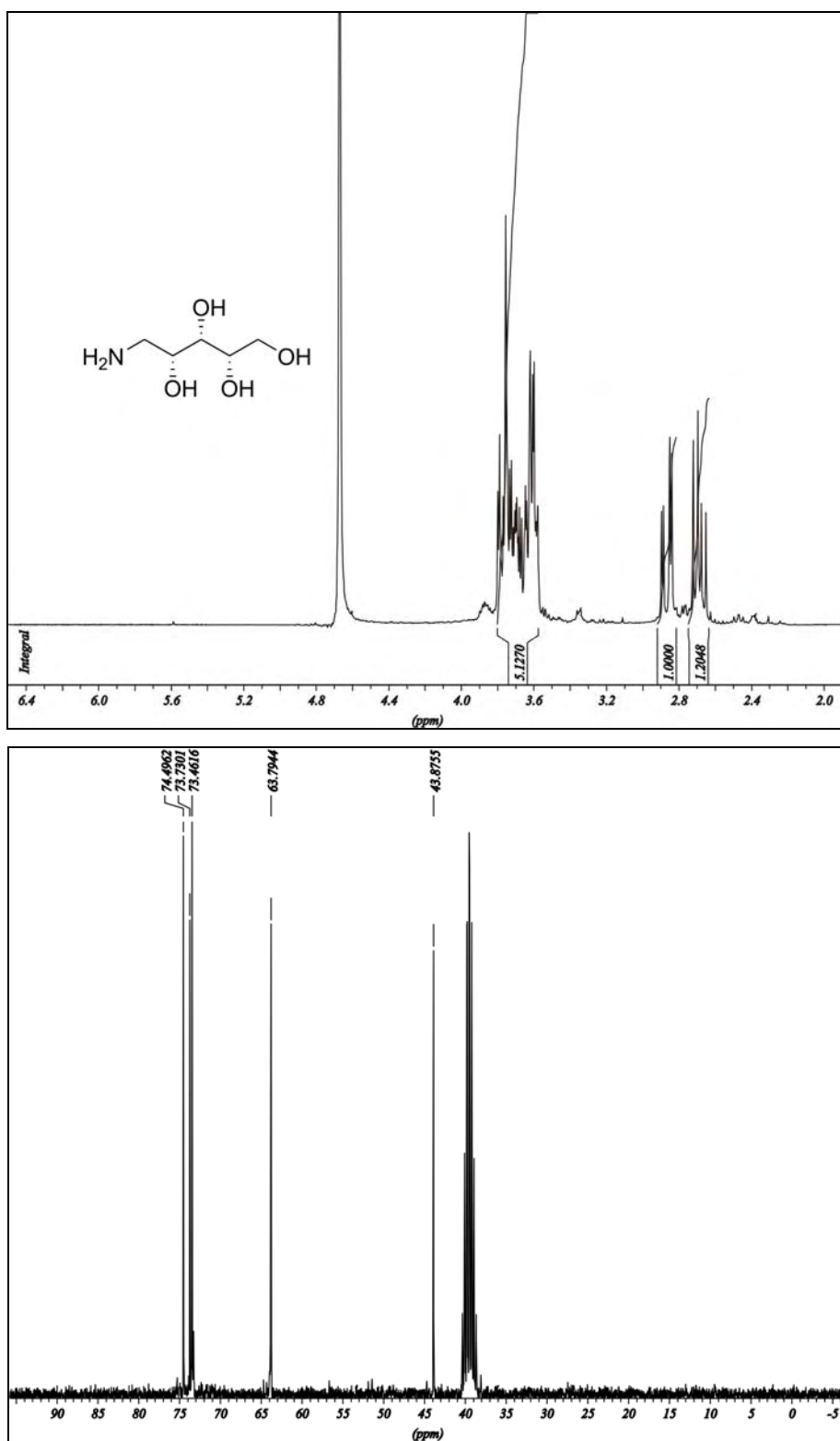
VI.3.5  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8**

VI.3.6  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3**

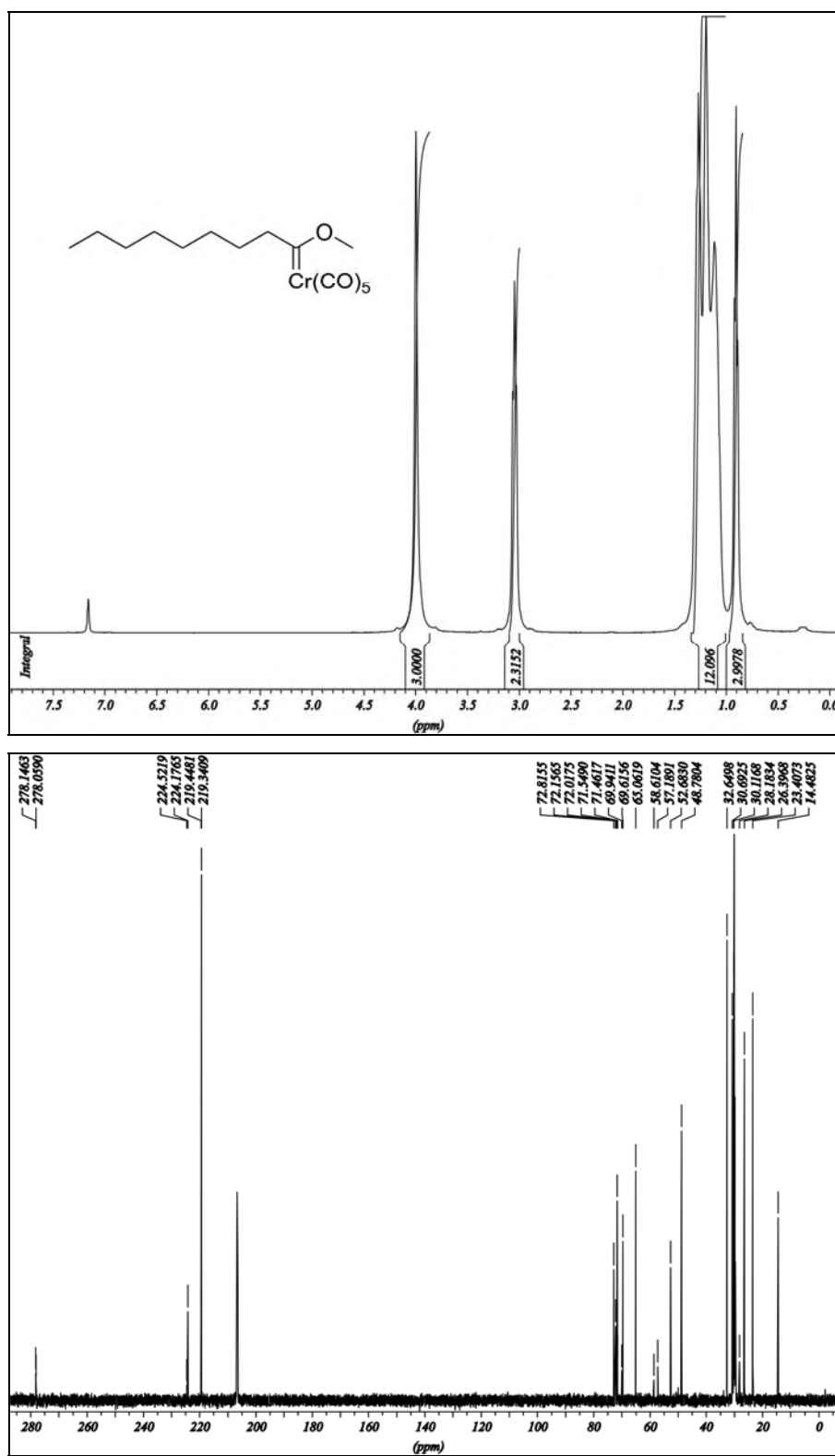
VI.3.7  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **9**

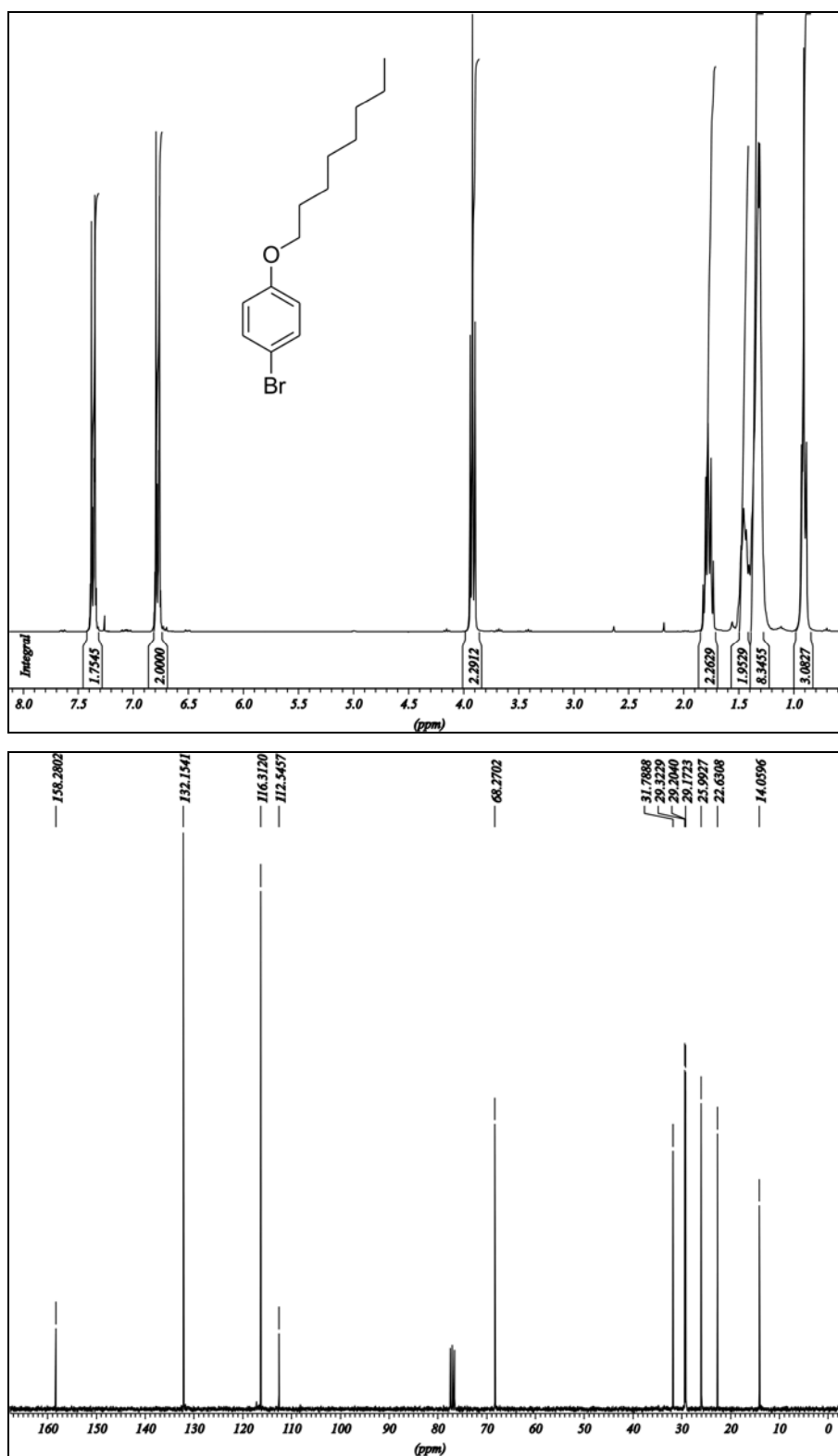
VI.3.8  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4**

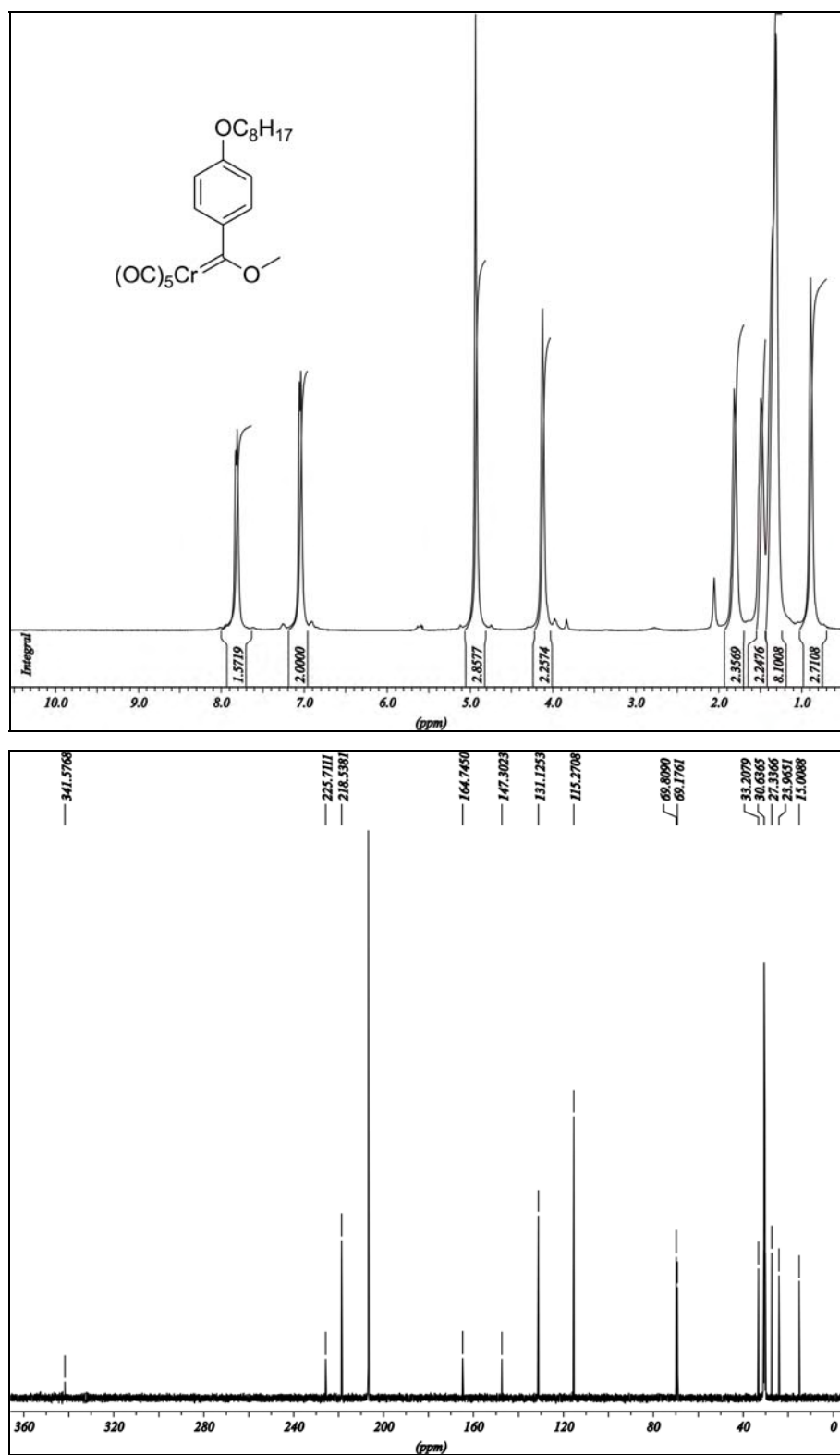
VI.3.9  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10**

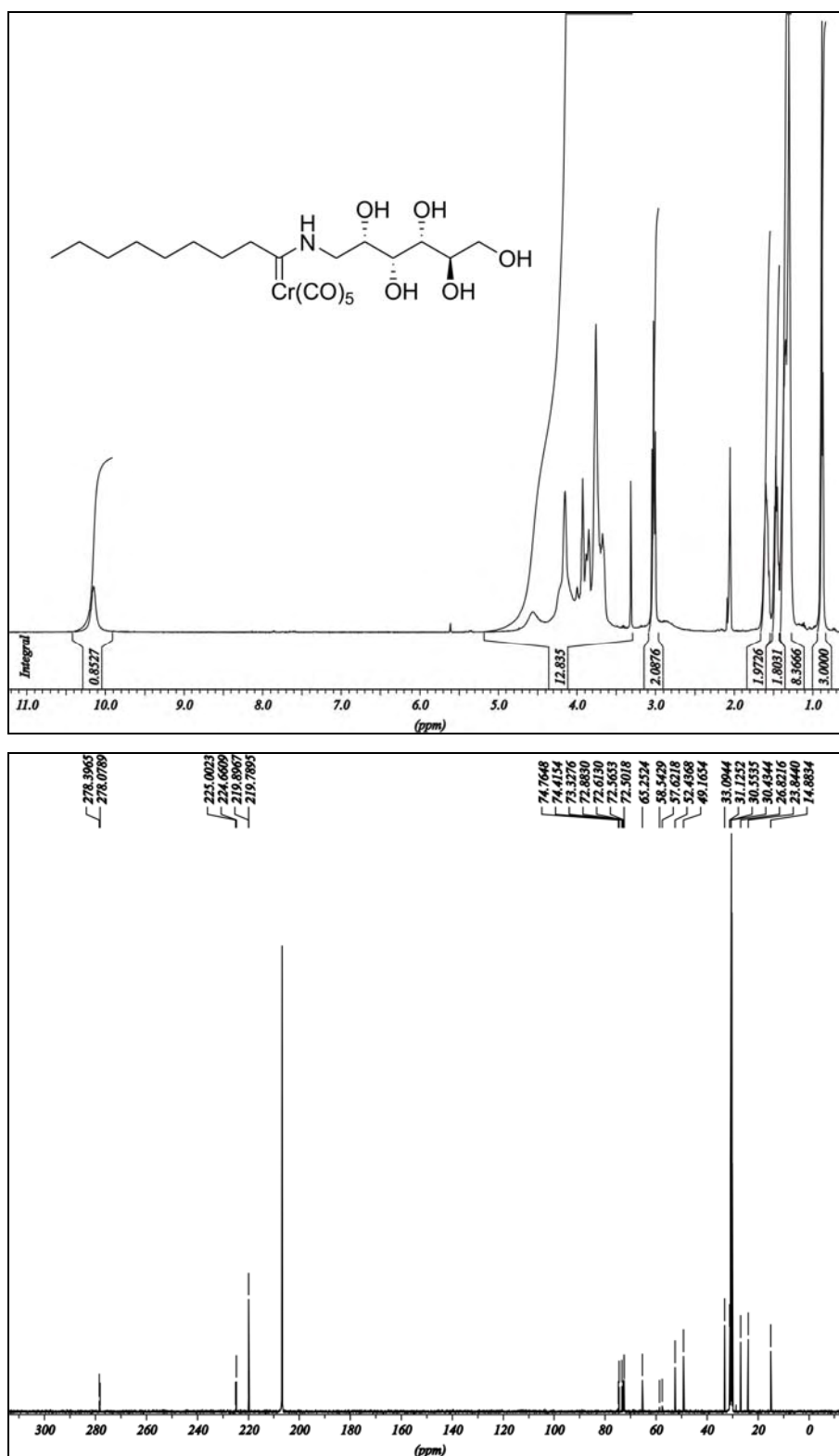
VI.3.10  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5**

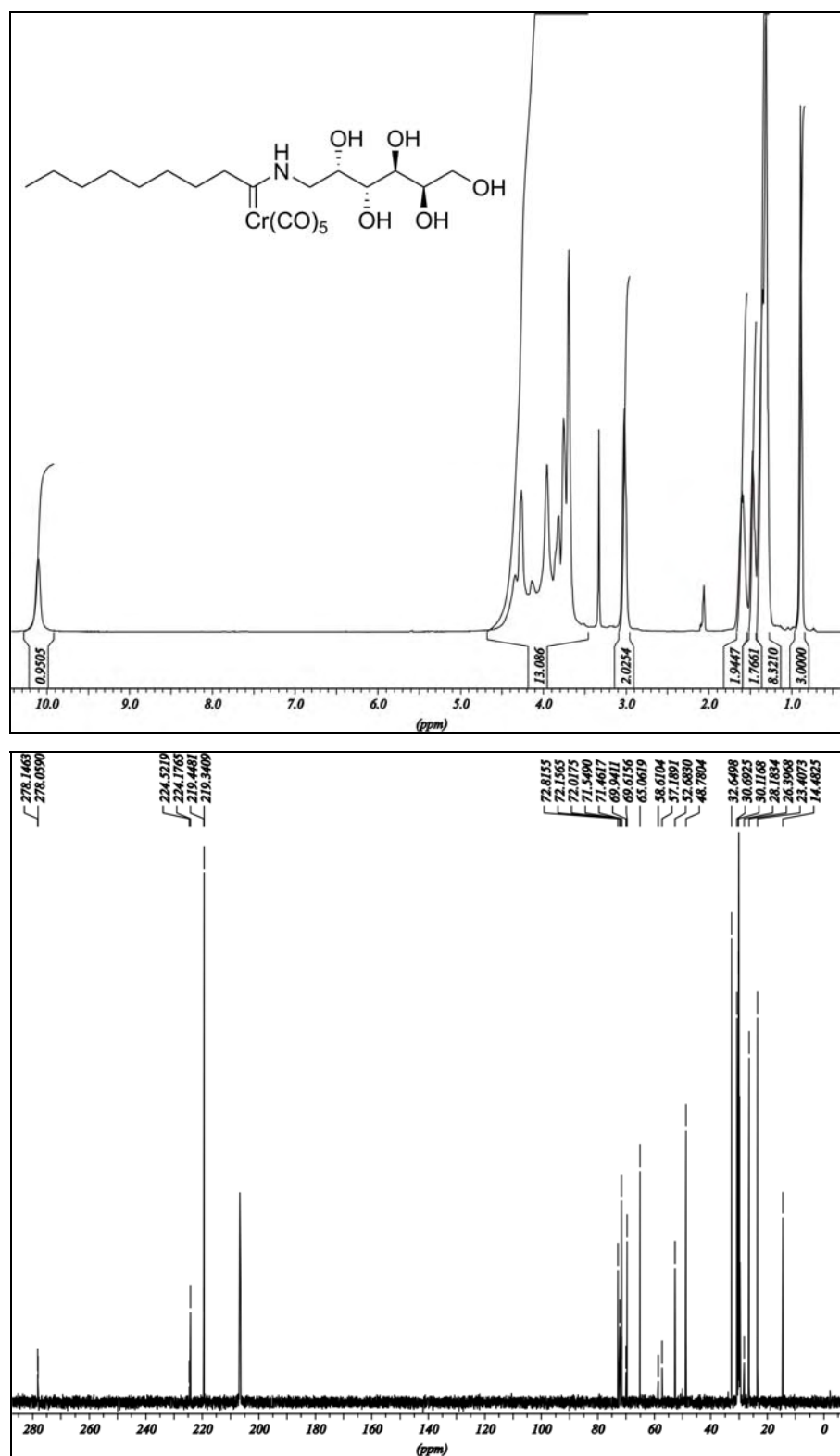


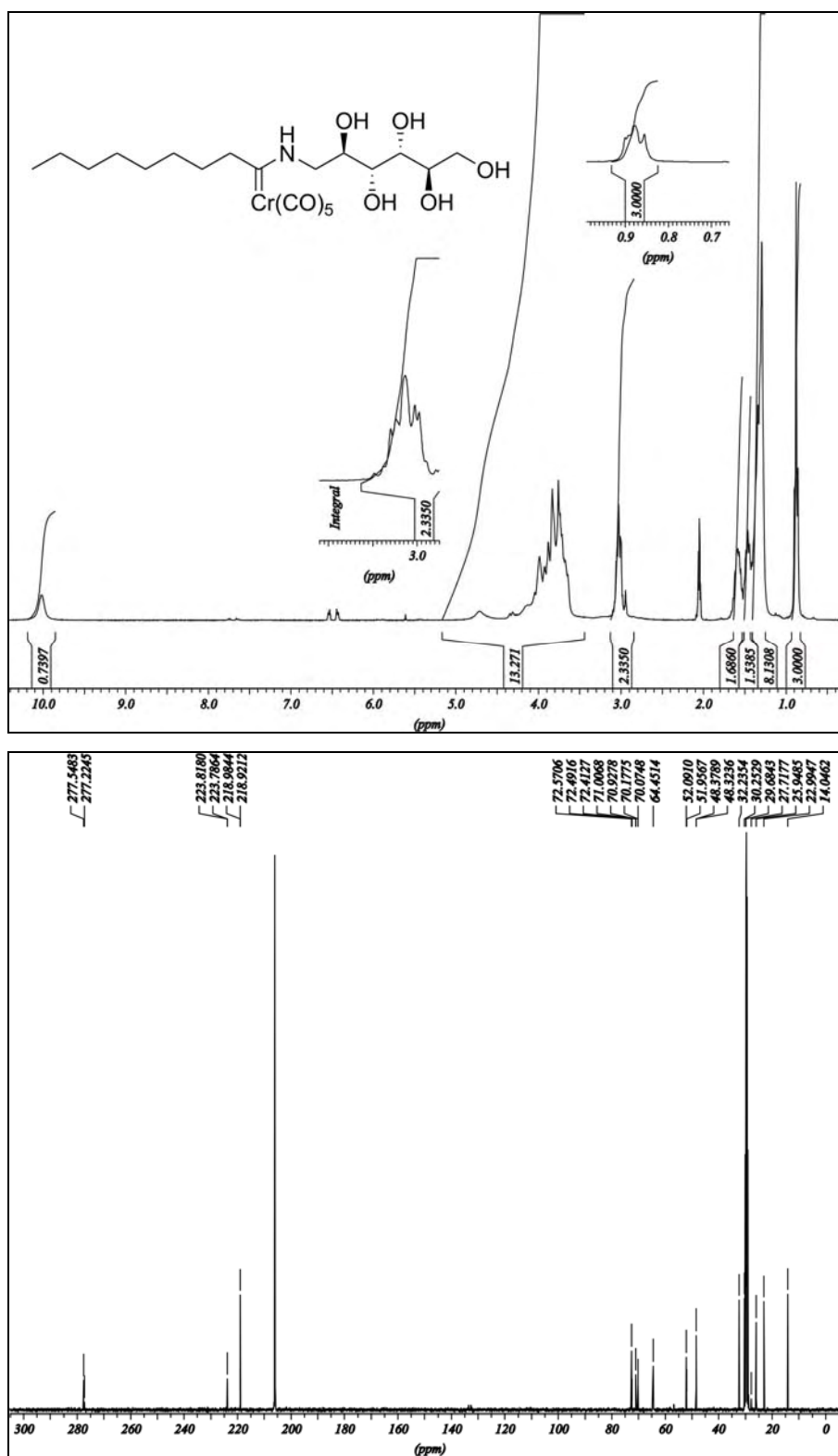
VI.3.11  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **11**

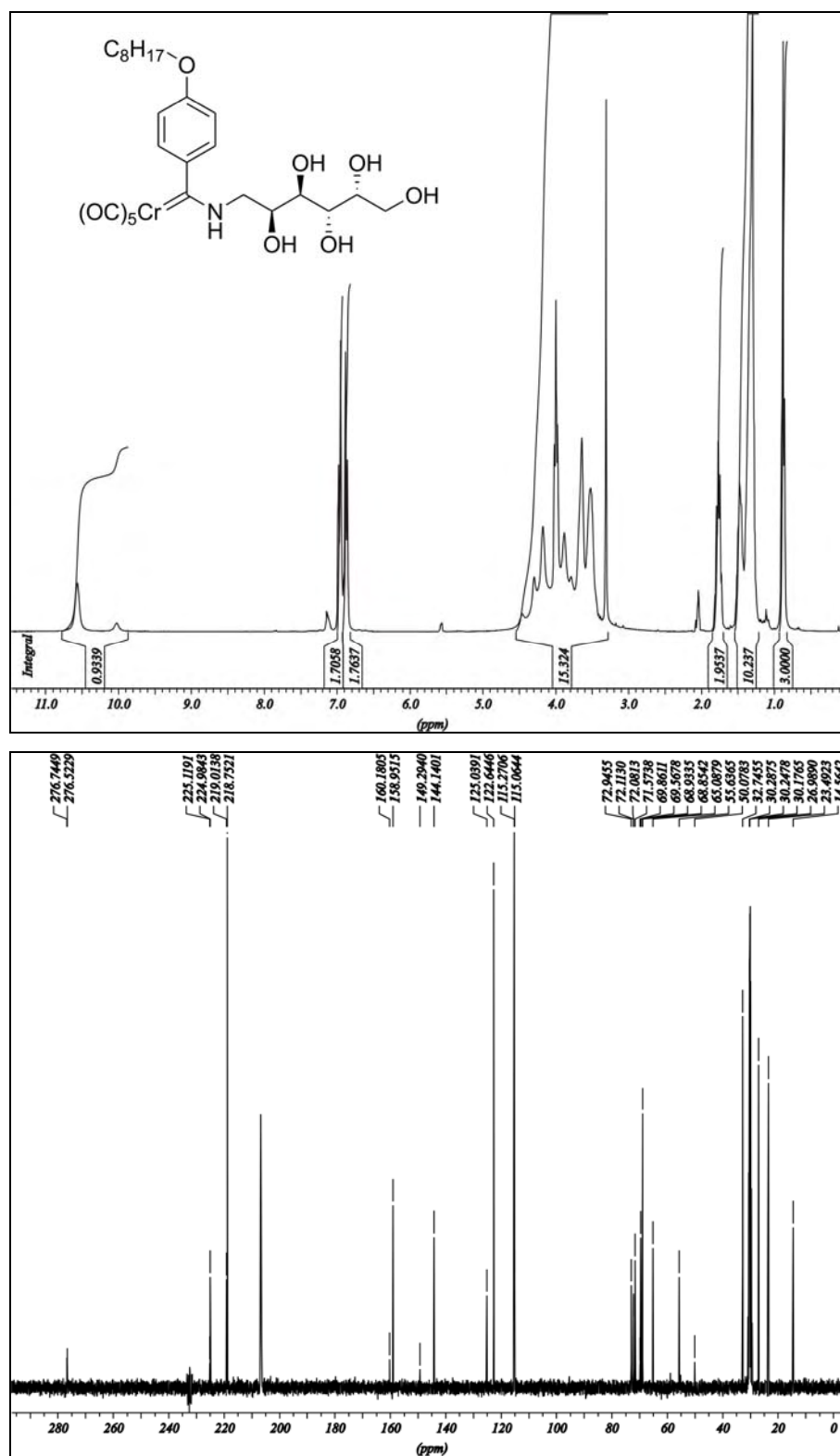
VI.3.12  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **15**

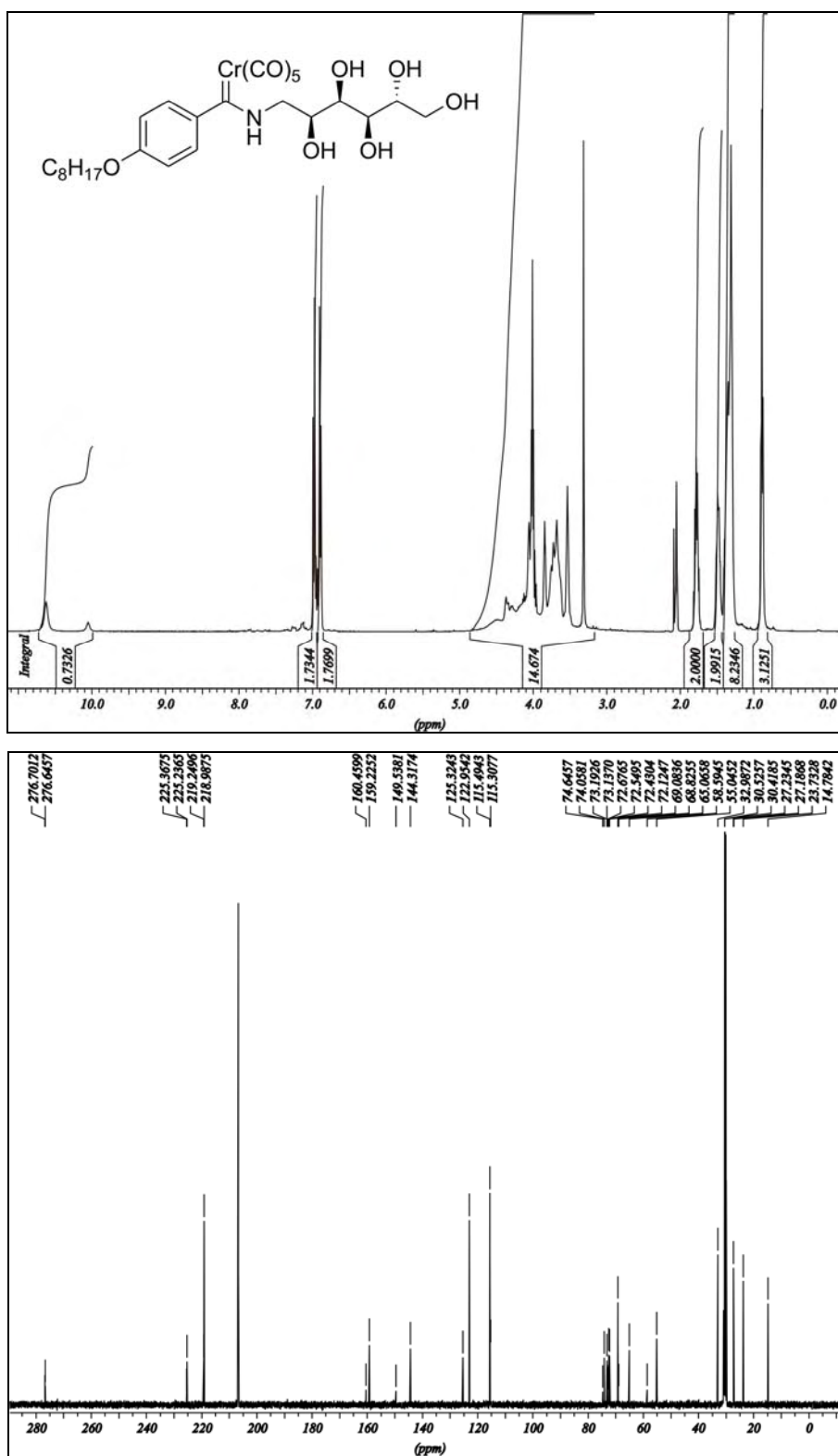
VI.3.13  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16**

VI.3.14  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12**

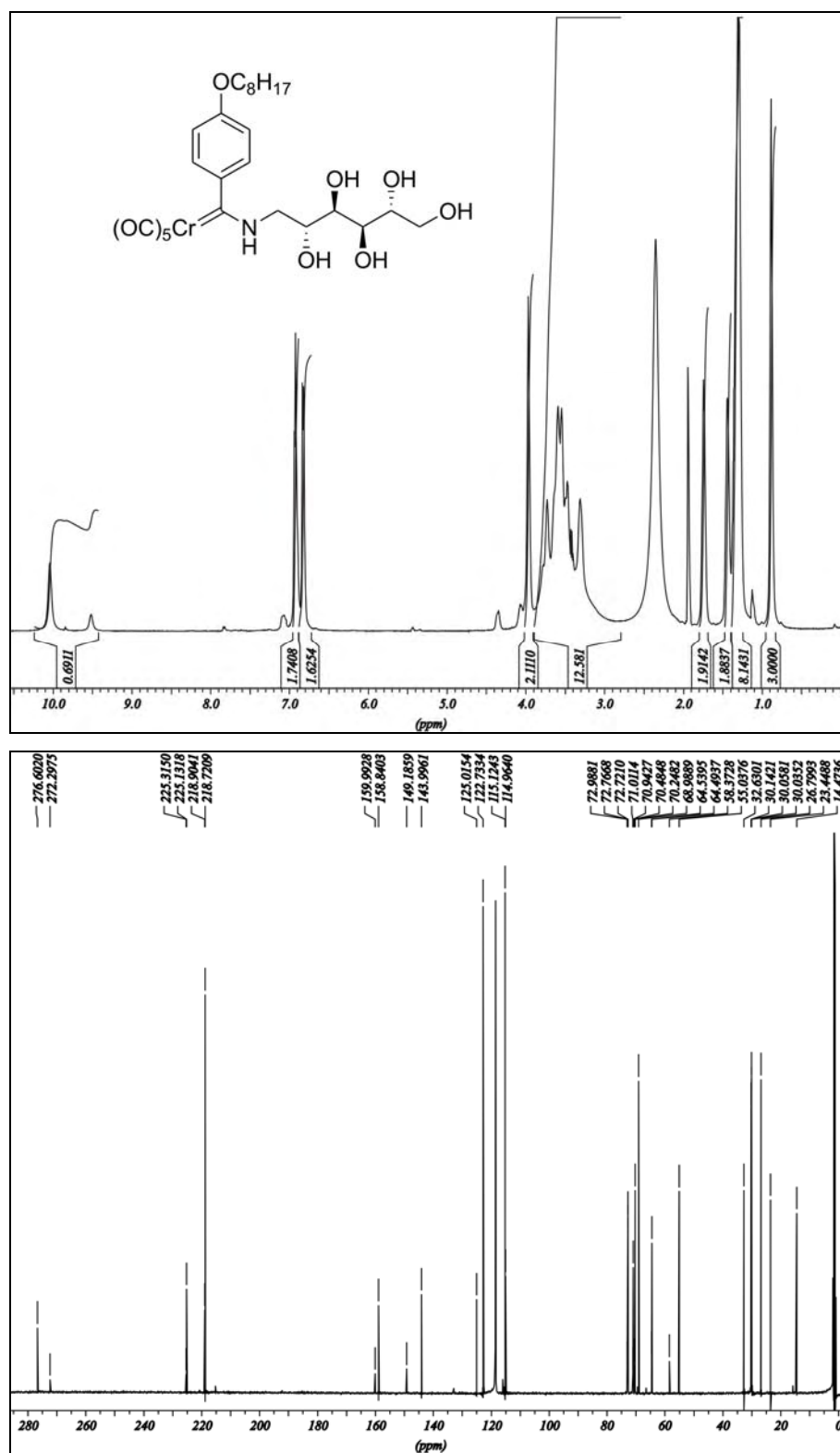
VI.3.15  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **13**

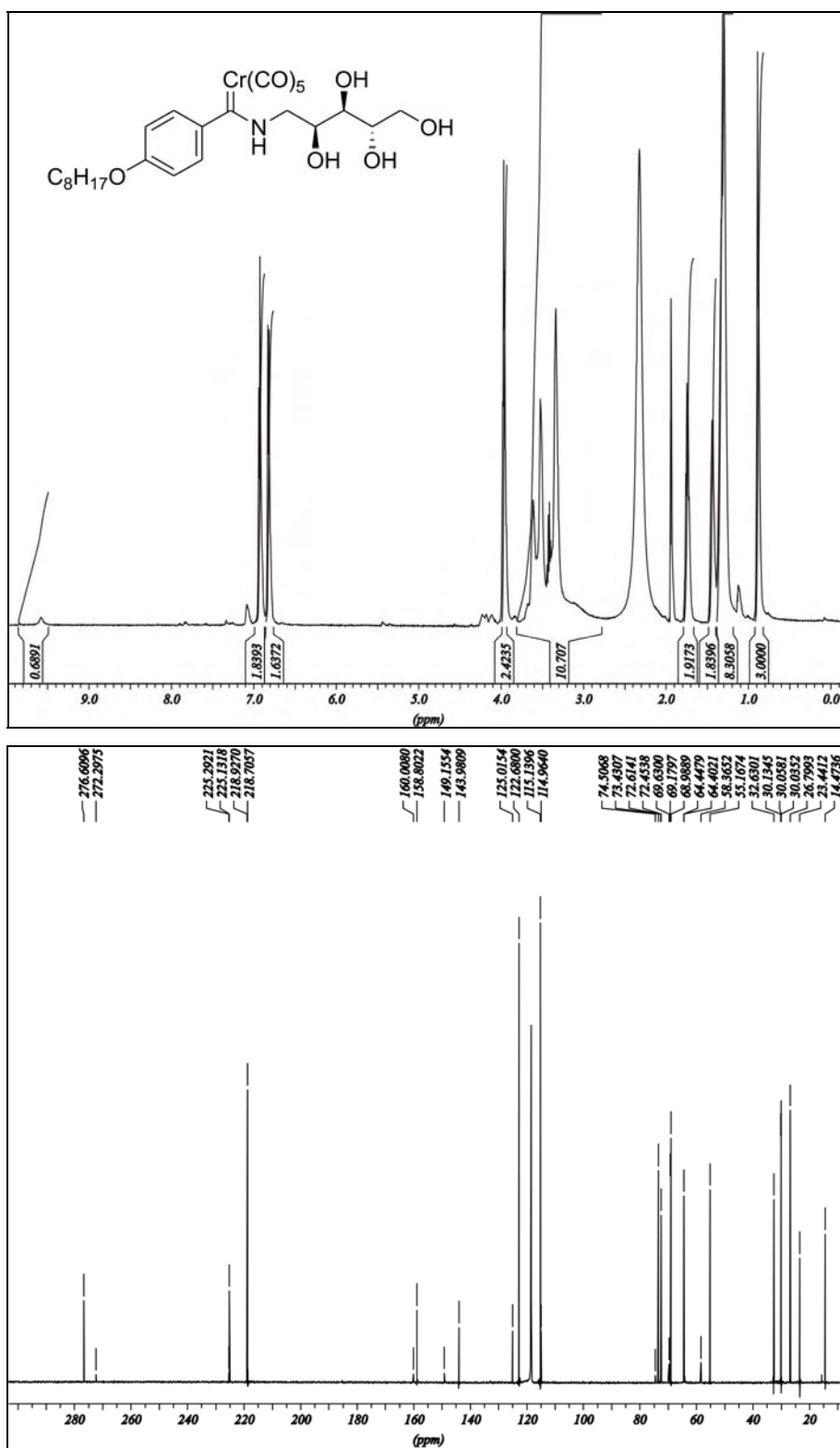
VI.3.16  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **14**

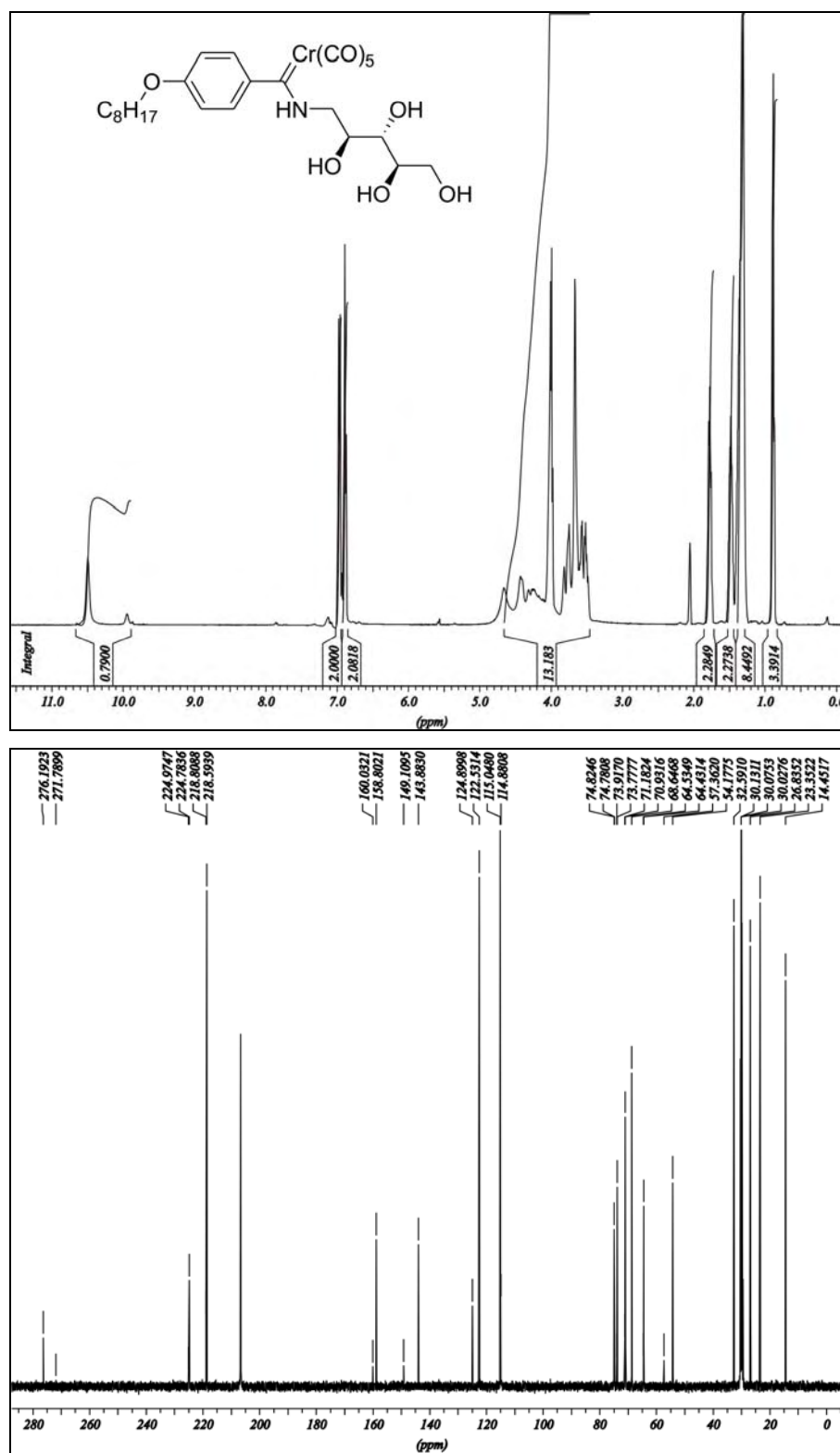
VI.3.17  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **17**

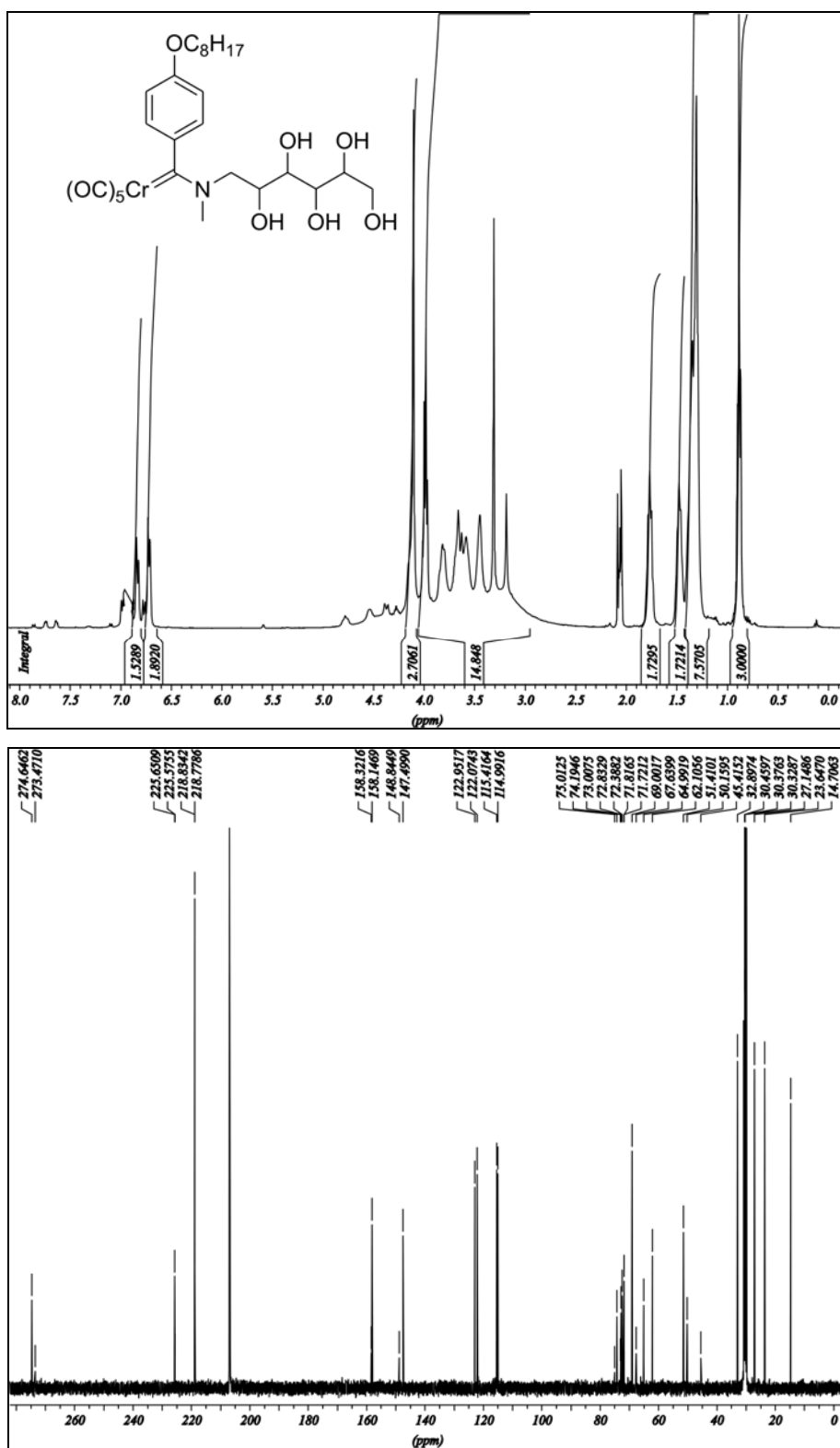
VI.3.18  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **18**

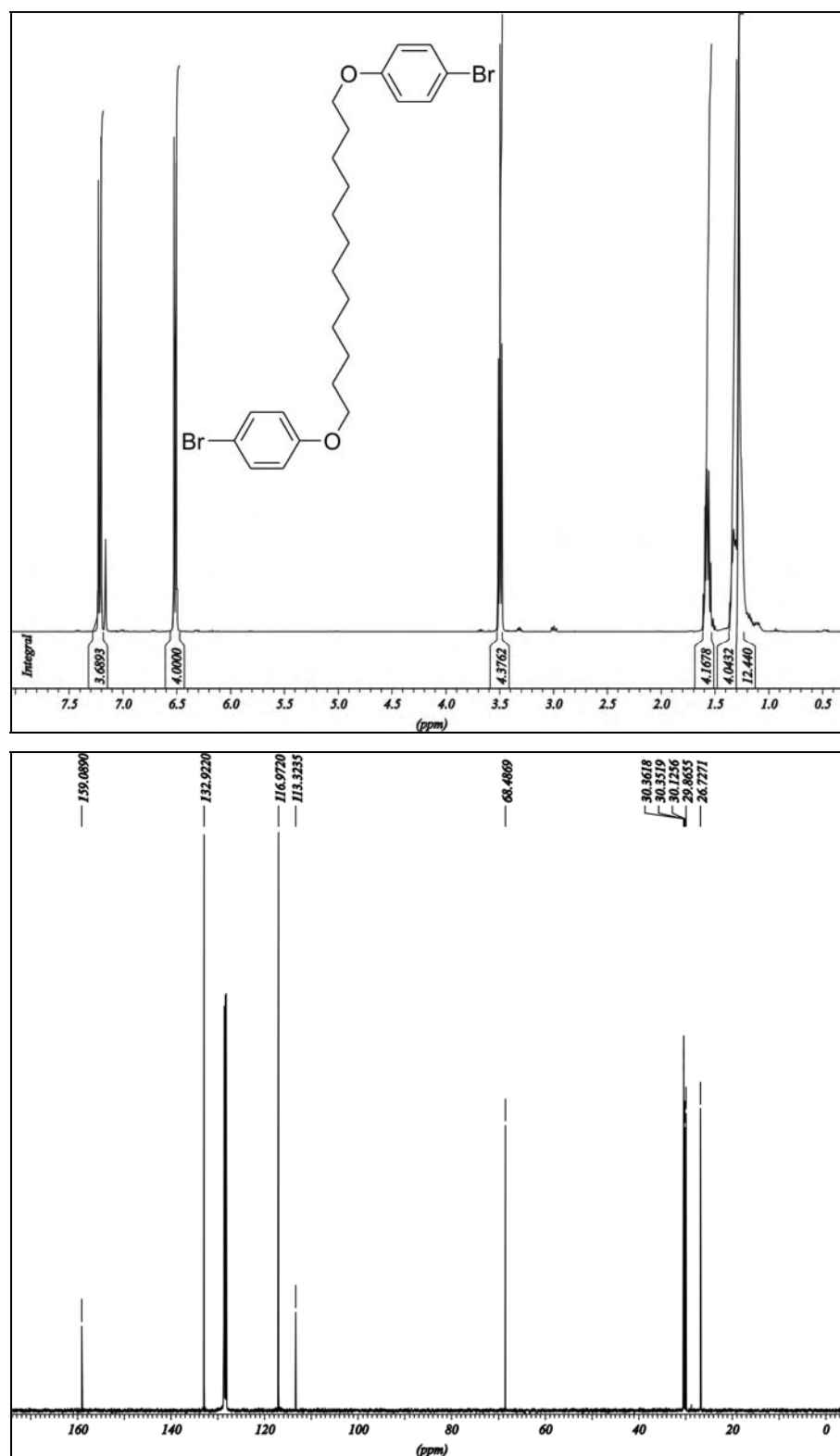


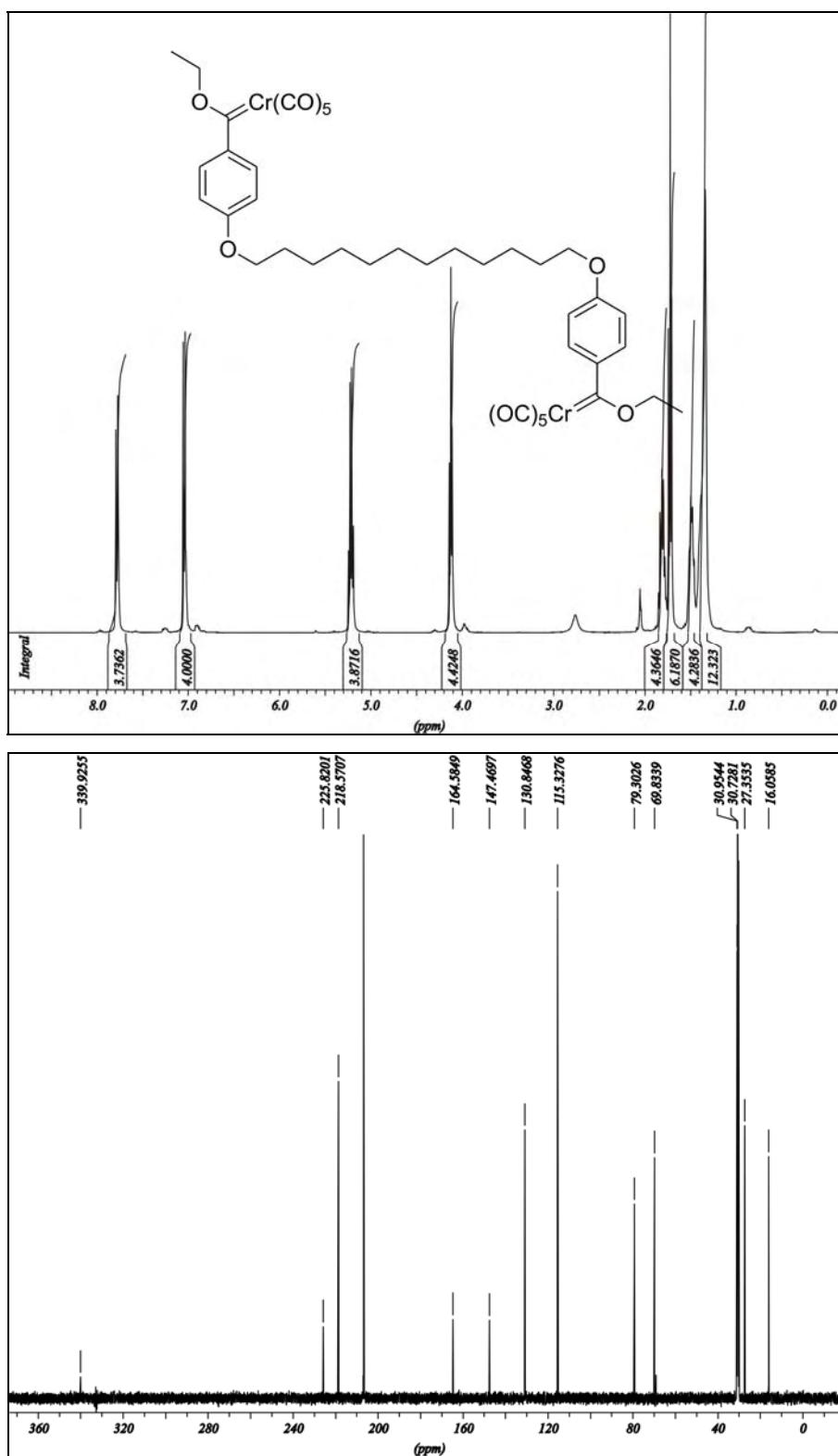
VI.3.19  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **19**

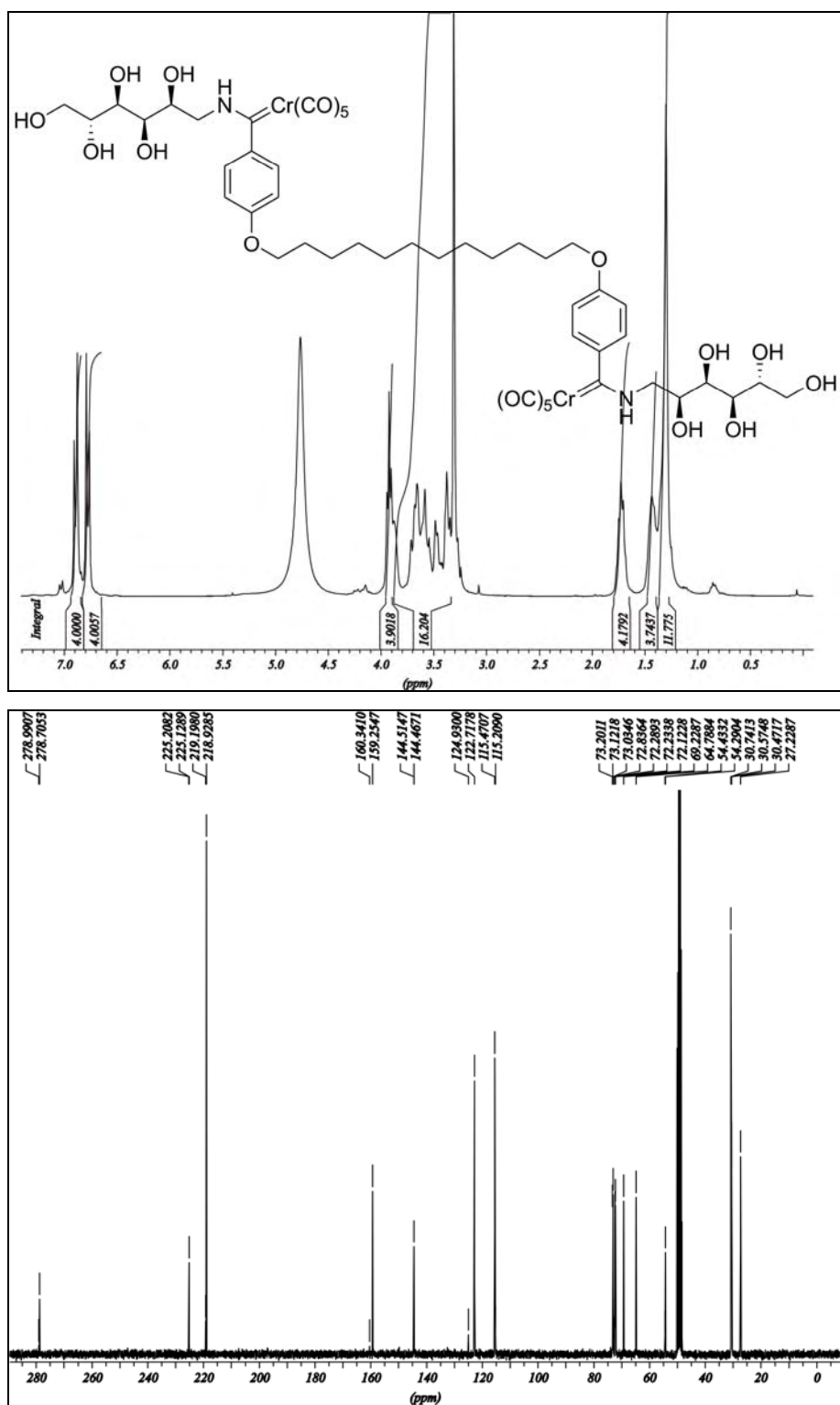
VI.3.20  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **20**

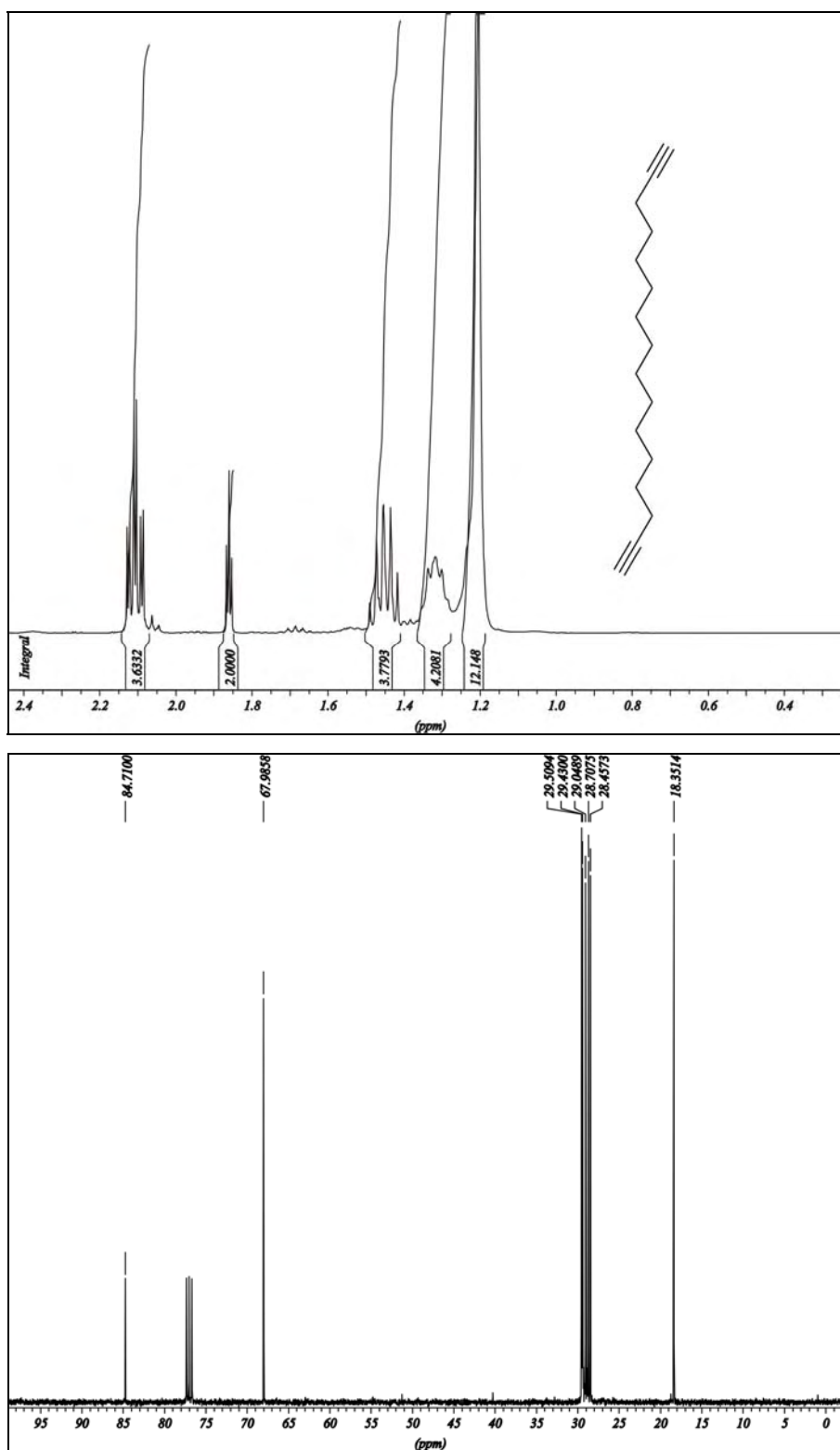
VI.3.21  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **21**

VI.3.22  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **22**

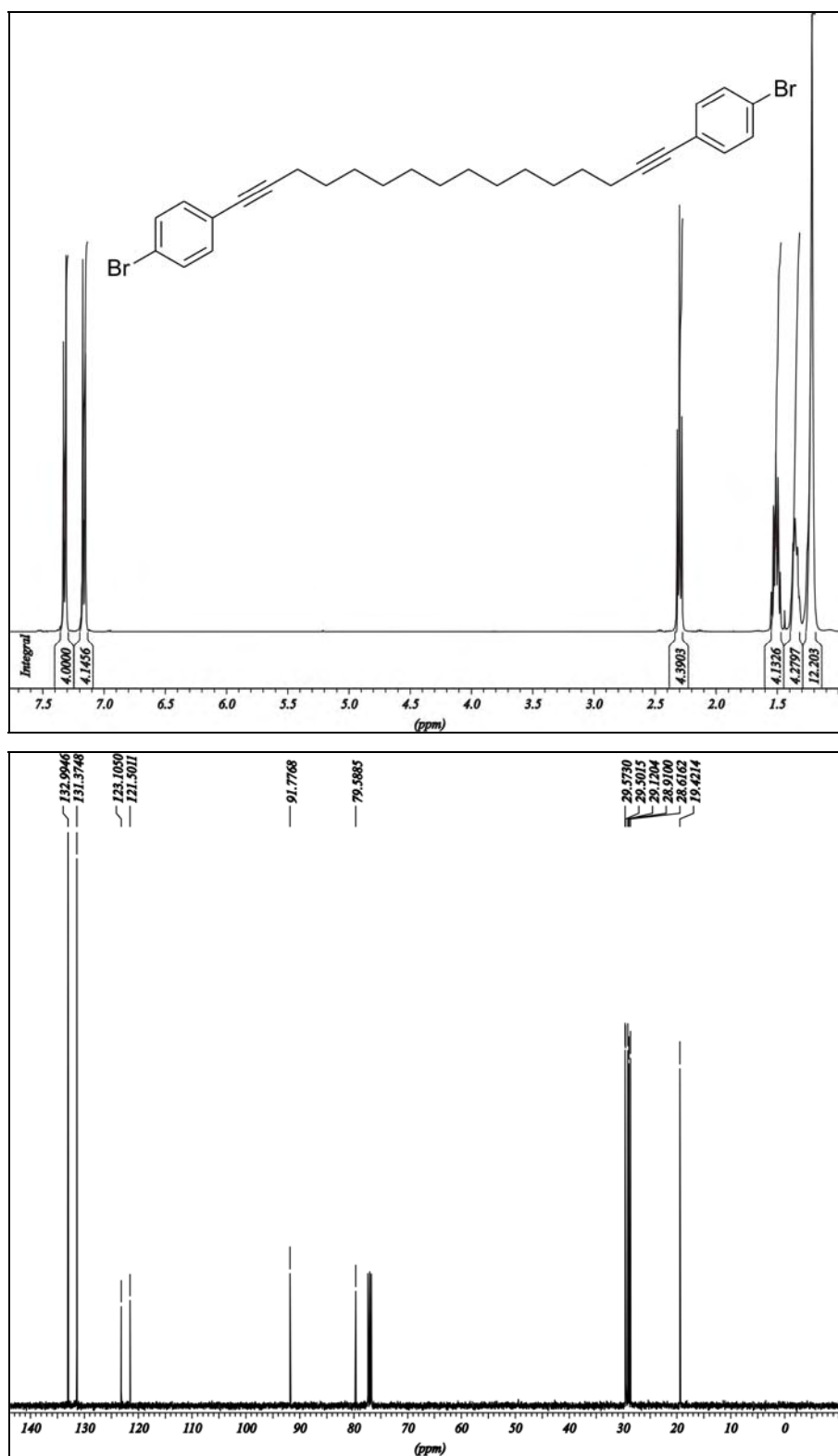
VI.3.23  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **23**

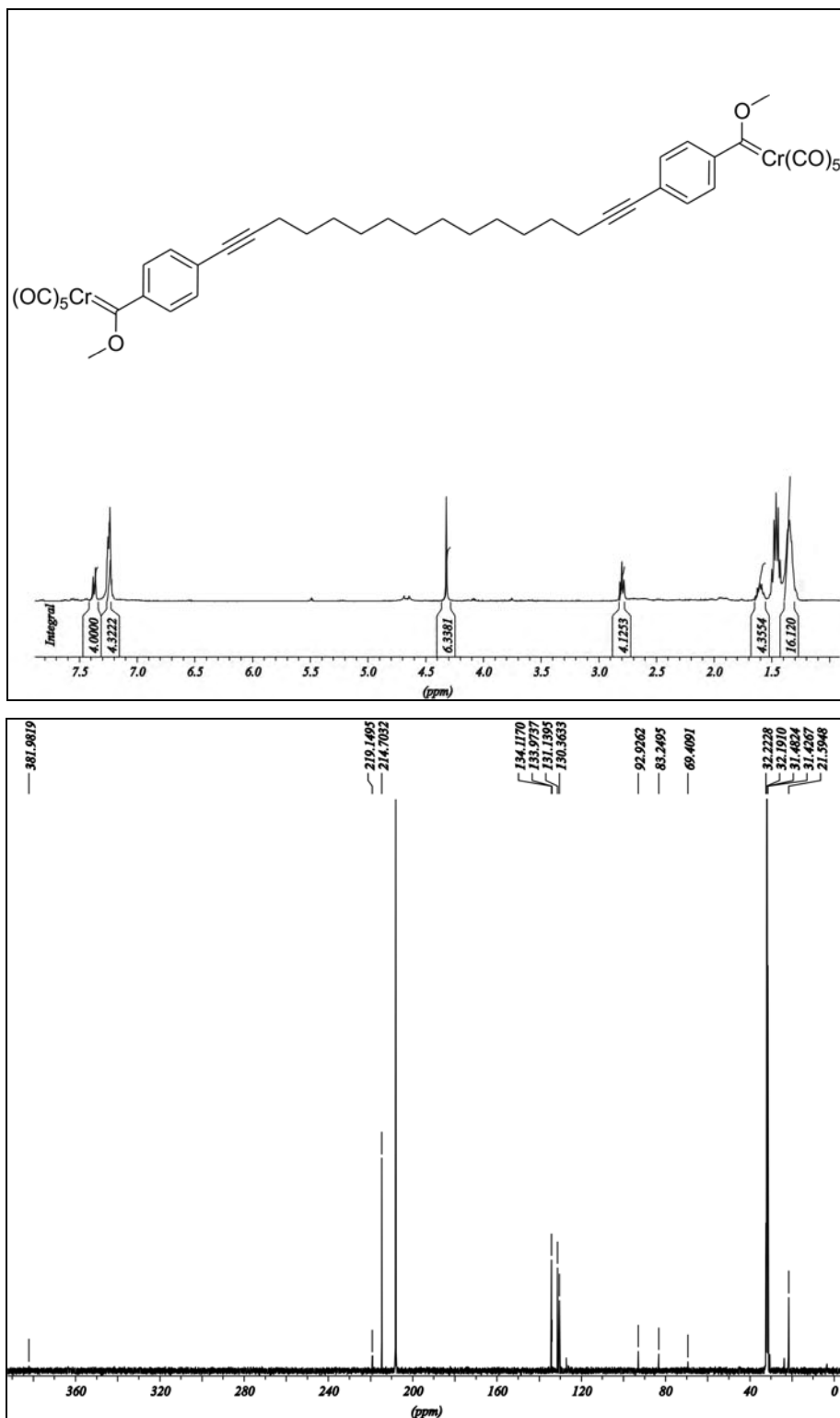
VI.3.24  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **24**

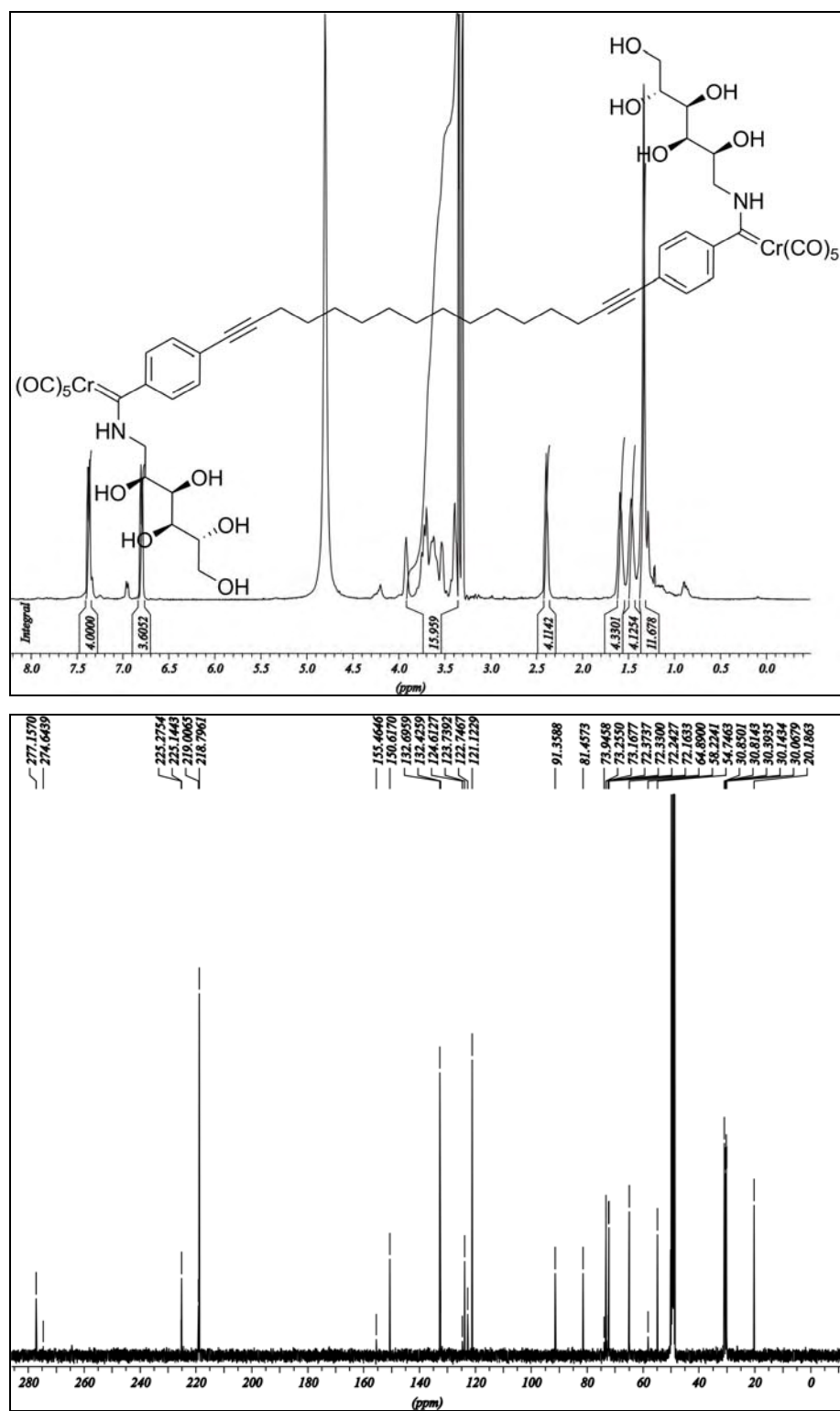
VI.3.25  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **25**

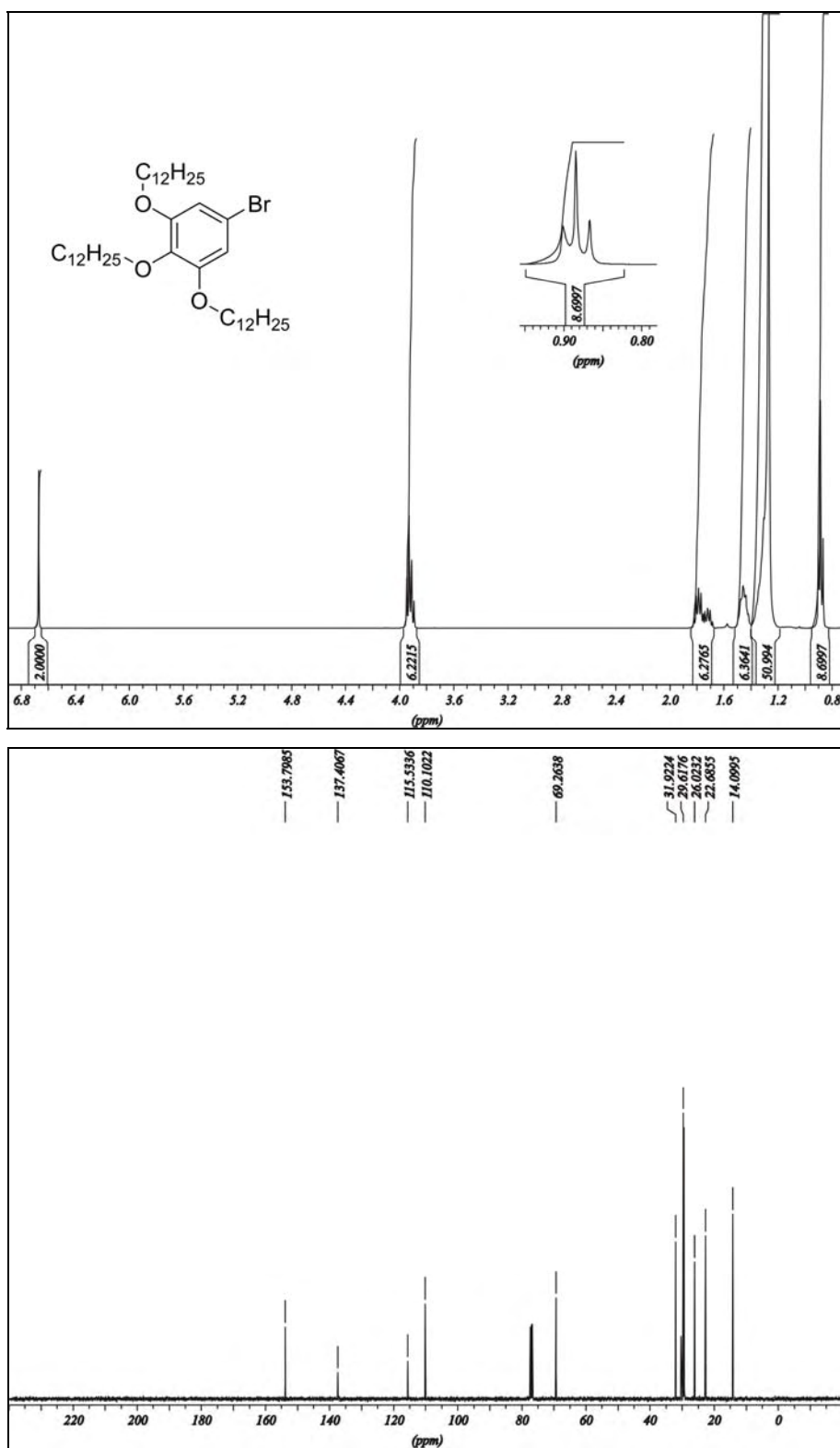
VI.3.26  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **26**

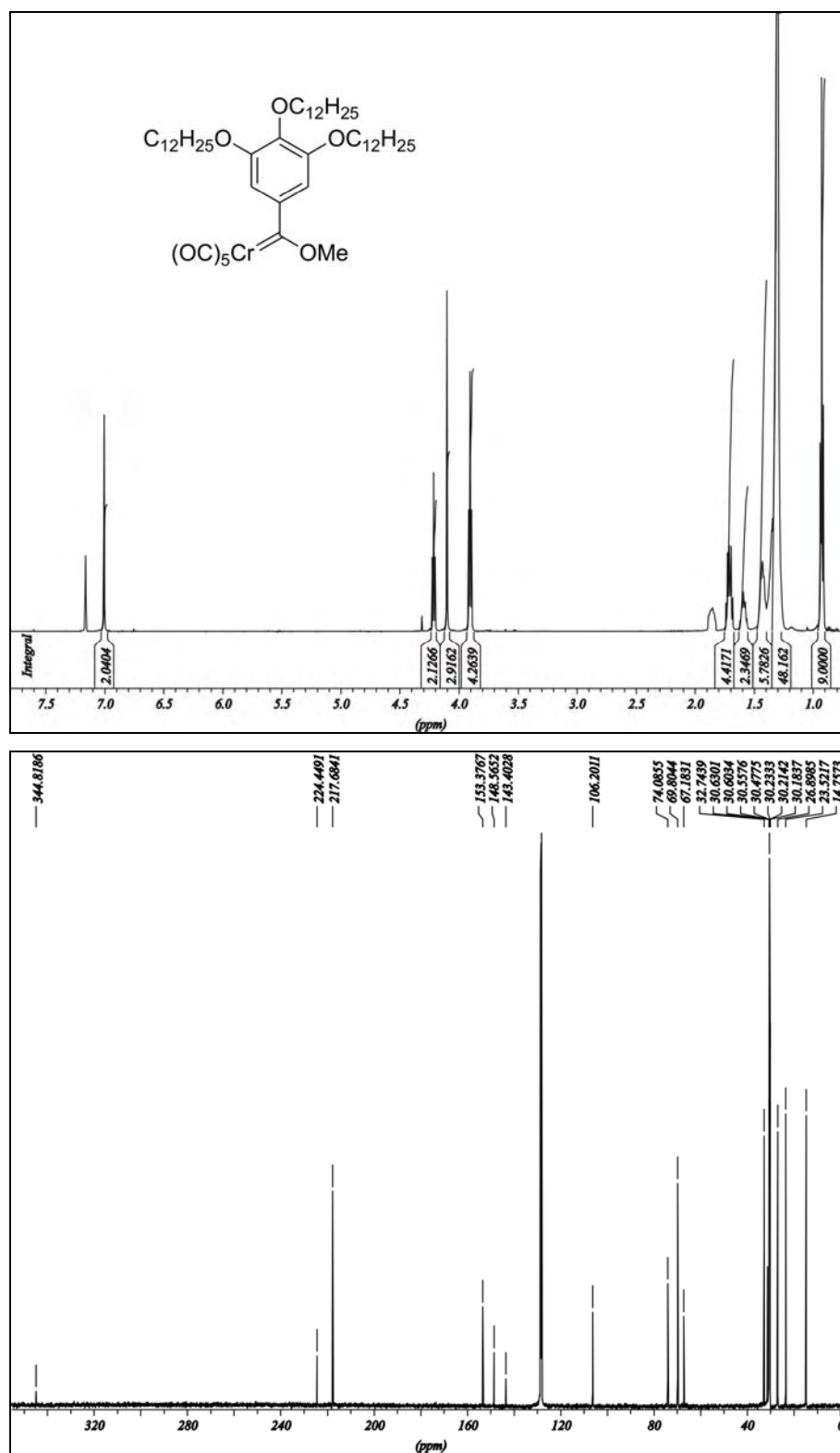


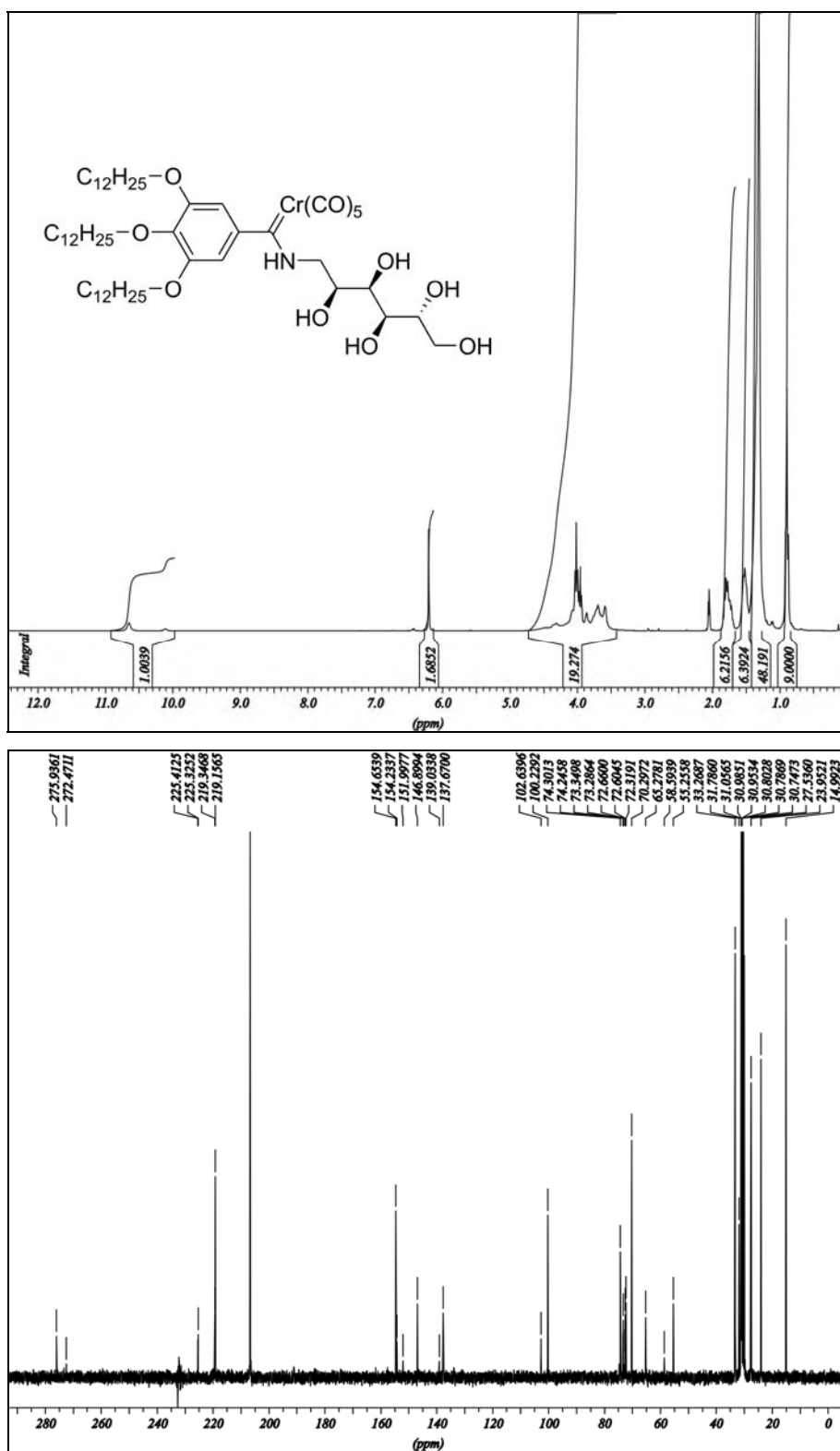
VI.3.27  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **27**

VI.3.28  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **28**

VI.3.29  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **29**

VI.3.30  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **30**

VI.3.31  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **31**

VI.3.32  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **32**

## VI.4 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
AFM	Atomic Force Microscopy
<i>t</i> -BuLi	<i>tert.</i> -Butyllithium
CD	circular dichroism
cgc	critical gelation concentration
Cryo-SEM	Scanning Electron Microscopy unter Kryo Bedingungen
$\delta$	chemische Verschiebung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EE	Essigsäureethyllester
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
ESI-MS	Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie
FAB-MS	Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie
GC / MS	Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante

---

<i>m</i>	meta
M	Molare Masse
M <sup>+</sup> / M <sup>-</sup>	Molekülion
Me	Methylgruppe
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
mNBA	meta-Nitrobenzylalkohol
$\nu$	Valenzschwingung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>p</i>	para
PE	Petrolether 40 / 60
ppm	parts per million
R <sub>f</sub>	relative Fließgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T <sub>Gel</sub>	Gel - Sol Übergangstemperatur
TOF	Time of flight
THF	Tetrahydrofuran



## VI.5 Publikationsliste

### Zeitschriftenbeiträge

1. T. Klawonn, A. Gansäuer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz: A Tailored Organometallic Gelator with Enhanced Amphiphilic Character and Structural Diversity of Gelation, *Chem. Commun.* **2007**, 1894. (awarded as hot paper)
2. A. Gansäuer, I. Winkler, T. Klawonn, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz: Novel Organometallic Gelators with Enhanced Amphiphilic Character: Structure-Property Correlations, Principles for Design and Diversity of Gelation, *Organometallics*, eingereicht.

### Vorträge

1. „*Organometallic Low Molecular Mass Gelators, Structural Motifs, Aggregation and Application towards Catalysis*“, 5zth Supramolecular and Photonics Network, Prag, Tschechische Republik, Juni **2008**.
2. „*A Tailored Organometallic ALS Gelator with enhanced Amphiphilic Character*“, 4th Supramolecular and Photonics Network, Lipari, Italien, Juni **2007**.
3. „*Amphiphilic Sugar Metal Carbenes: Chiral Low-Molecular Mass Gelators for Organic Solvents*“, 2nd Supramolecular and Photonics Network, Dresden, Mai **2005**.
4. „*Properties of gels derived from a glucose based chromium carbene gelator*“, 1st Supramolecular and Photonics Network, Xanten, Mai **2004**.

**Veröffentlichte Kongress- und Posterbeiträge**

1. T. Tu, T. Klawonn, J. Malineni, I. Winkler, A. Gansäuer, H. Peterlik, W. Assenmacher, G. Schnakenburg, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, H. Börner, K. H. Dötz, „*Niedermolekulare Organometallgelatoren als nicht-kovalente Template*“, International Symposium: Templates in Chemistry and Beyond, Bad Honnef, Oktober **2008**, (Book of abstracts).
2. T. Klawonn, T. Tu, Iris Winkler, A. Gansäuer, K. H. Dötz, W. Assenmacher, H. Peterlik, H. Börner, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, „*Organometallic Low Molecular Mass Gelators*“, CaRLa BASF Winter School, Heidelberg, Februar **2008**, (Book of abstracts).
3. T. Klawonn, A. Gansäuer, F. Zschoche, T. Tu, I. Winkler, K. H. Dötz, „*Organometallic Low Molecular Mass Gelators: Structural Variety, Aggregation Models, Catalysis*“, International Symposium: Templates in Chemistry and Beyond, Bonn **2007**, (Book of abstracts).
4. T. Klawonn, T. Lauterbach, D. Worgull, A. Gansäuer, H. Börner, M. C. Feiters, K. H. Dötz, „*An Organometallic Low-Molecular-Mass-Gelator based on a Titanocene Template*“, International Symposium: Complex Molecular Architectures on Surfaces, Bonn, Oktober **2006**, (Book of abstracts).
5. G. Bühler, R. Germaneau, T. Klawonn, F. Zschoche, K. H. Dötz, „*Amphiphilic Sugar Metal Carbenes: From Chiral Low Molecular Mass Gelators Towards Catalytically Active Gels*“, Asymmetrische Synthesen mit chemischen und biologischen Methoden, Aachen, Oktober **2005**, (Book of abstracts).

6. F. Zschoche, T. Klawonn, G. Bühler, K. H. Dötz, „*Sugar Metal Carbenes: Chiral Low-Molecular Mass Gelators for Organic Solvents*“, 13. IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-13), Genf, Schweiz, Juli **2005**, (Book of abstracts).
7. G. Bühler, T. Klawonn, F. Zschoche, K. H. Dötz, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, „*Novel organometallic gels derived from carbohydrates functionalized metal carbene complexes*“, GdCh-Jahrestagung, München, Oktober **2003**, (Book of abstracts).

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, den

---

Thorsten Klawonn